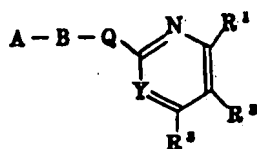


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

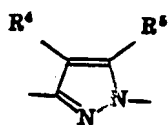
<p>(51) 国際特許分類 5 C07D 401/04, 401/14, 403/04 C07D 403/14, 405/14, 409/14 A01N 43/56</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 93/07138</p> <p>(43) 国際公開日 1993年4月15日 (15.04.1993)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01303 (22) 国際出願日 1992年10月7日 (07. 10. 92)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平 3/289158</td> <td>1991年10月8日 (08. 10. 91)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平 4/131571</td> <td>1992年4月24日 (24. 04. 92)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平 4/197457</td> <td>1992年7月2日 (02. 07. 92)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社 (NIPPON SODA CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo. (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>笠原 勇 (KASAHARA, Isamu) [JP/JP] 飯浜照幸 (IIHAMA, Teruyuki) [JP/JP] 杉浦忠司 (SUGIURA, Tadashi) [JP/JP] 橋本 章 (HASHIMOTO, Sho) [JP/JP] 佐野慎亮 (SANO, Shinsuke) [JP/JP] 細川浩靖 (HOSOKAWA, Hiroyasu) [JP/JP] 横田 因 (YOKOTA, Chinami) [JP/JP] 〒250-02 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa. (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東海裕作, 外 (TOKAI, Yusaku et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo. (JP)</p>		特願平 3/289158	1991年10月8日 (08. 10. 91)	JP	特願平 4/131571	1992年4月24日 (24. 04. 92)	JP	特願平 4/197457	1992年7月2日 (02. 07. 92)	JP	<p>(81) 指定国 AT (欧州特許), AT, AU, BB, BE (欧州特許), BF (OAPI特許), BG, BJ (OAPI特許), BR, CA, CF (OAPI特許), CG (OAPI特許), CH (欧州特許), OH, CI (OAPI特許), OM (OAPI特許), CS, DE (欧州特許), DE, DK (欧州特許), DK, ES (欧州特許), ES, FI, FR (欧州特許), GA (OAPI特許), GB (欧州特許), GB, GN (OAPI特許), GR (欧州特許), HU, IE (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LK, LU (欧州特許), LU, MC (欧州特許), MG, ML (OAPI特許), MN, MR (OAPI特許), MW, NL (欧州特許), NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE (欧州特許), SE, SN (OAPI特許), TD (OAPI特許), TG (OAPI特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平 3/289158	1991年10月8日 (08. 10. 91)	JP									
特願平 4/131571	1992年4月24日 (24. 04. 92)	JP									
特願平 4/197457	1992年7月2日 (02. 07. 92)	JP									

(54) Title : PYRAZOLE DERIVATIVE AND AGROHORTICULTURAL BACTERICIDE CONTAINING SAME

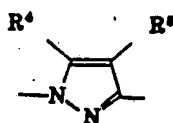
(54) 発明の名称 ピラゾール誘導体及びその農薬用殺菌剤



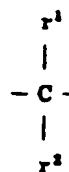
(I)



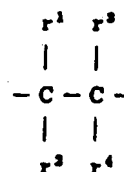
(a)



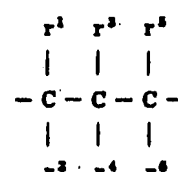
(b)



(c)



(d)

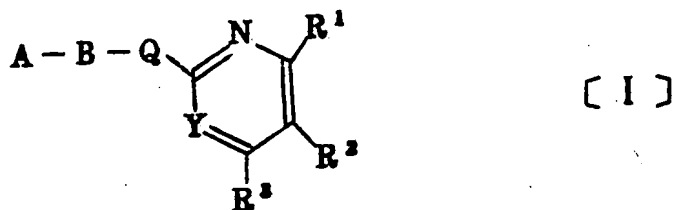


(e)

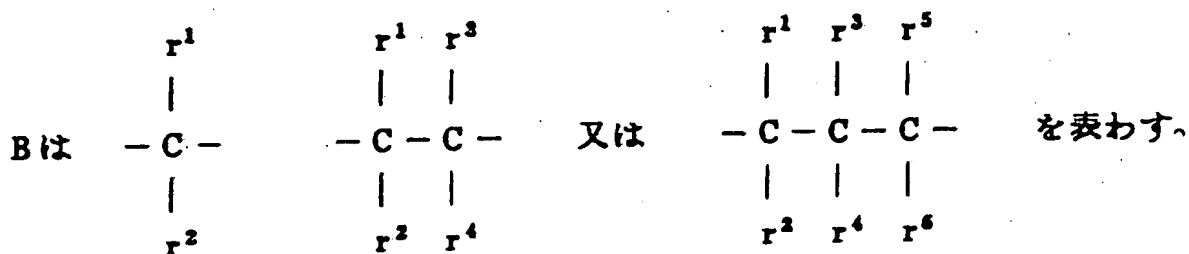
(57) Abstract

A compound represented by general formula (I), which has an agrohorticultural bactericidal activity, wherein Q represents (a) or (b); Y represents CR⁶ or N; A represents an optionally substituted aryl or heterocyclic group; and B represents (c), (d) or (e).

本発明は一般式〔I〕で表される農園芸用殺菌作用を有する化合物である。



YはCR⁶又はNを表し、Aは置換されていてもよいアリール基、置換されてもよいヘテロ環基を表し、



情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB パルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴ
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
FR フランス

FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリア
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ

NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明 細 書

ピラゾール誘導体及びその農園芸用殺菌剤

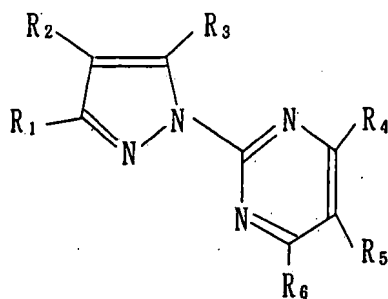
技術分野：

本発明は、新規なピラゾール誘導体、その農園芸用殺菌剤に関する。

背景技術：

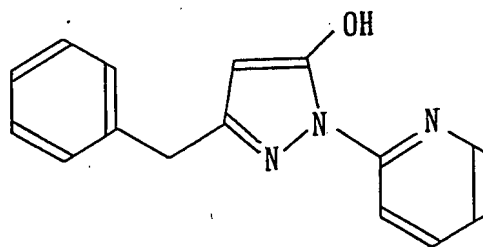
農園芸作物の栽培に当り、作物の病虫害に対して多数の防除薬剤が使用されているが、その防除効力が不十分であったり、薬剤耐性の病原菌や害虫の出現によりその使用が制限されたり、また植物体に薬害や汚染を生じたり、あるいは人畜魚類に対する毒性が強かったりすることから、必ずしも満足すべき防除薬とはいえないものが少なくない。従って、かかる欠点の少ない安全に使用できる薬剤の出現が強く要請されている。

本発明化合物に類似した化合物として、特開昭 6 2 - 4 0 4 に殺菌活性を有する下記化合物が記載されており、



〔ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基を、 R_2 、 R_5 はさらにハロゲン原子であってもよく、 R_1 と R_2 で低級アルキレン基を、 R_2 と R_3 、 R_5 と R_6 とでブタジエニレン基を形成してもよい〕、

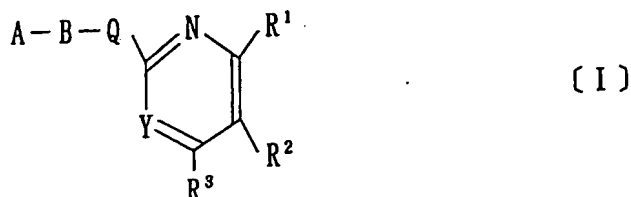
また、1992年1月30日に発行されたDE 4 0 2 3 4 8 8 に殺菌活性を有する下記の化合物が記載されている。



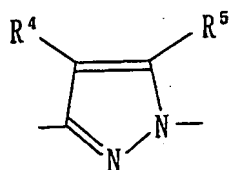
本発明の目的は、工業的に有利に合成でき効果が確実で安全に使用できる農園
芸用殺菌剤となりうる新規化合物を提供することにある。

発明の開示：

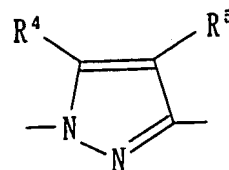
本発明は、一般式〔I〕



〔式中、Qは



又は



を表し、

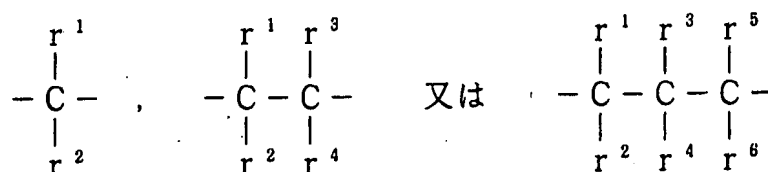
YはCR⁶ 又はNを表し、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶ は同一又は相異なって、水素原子、ハロゲン原子、
置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換さ
れていてもよいアルケニルオキシ基、置換されていてもよいアルキニルオキシ基、
ヒドロキシ基を表し、またR¹とR²とが一緒になって環を形成してもよく、

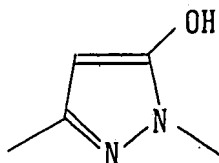
R^5 は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルケニルオキシ基、置換されていてもよいアルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基を表し、また R^4 と R^5 とが一緒になって環を形成してもよく、

A は置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロ環基を表わし、

B は



(式中、 r^1 、 r^2 、 r^3 、 r^4 、 r^5 、 r^6 は同一又は相異って、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を、また r^1 と r^2 、 r^3 と r^4 又は r^5 と r^6 は一緒になってオキシ基を表し、さらに、 $r^1 \sim r^6$ と R^4 とが一緒になって環を形成してもよい。) を表す。ただし、Q が

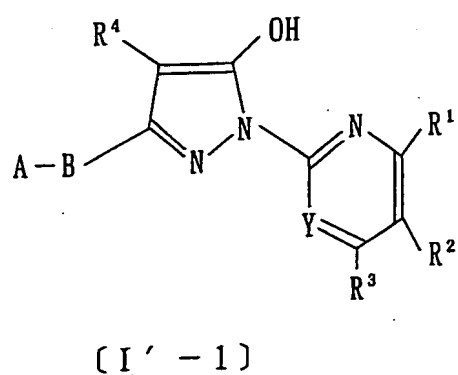
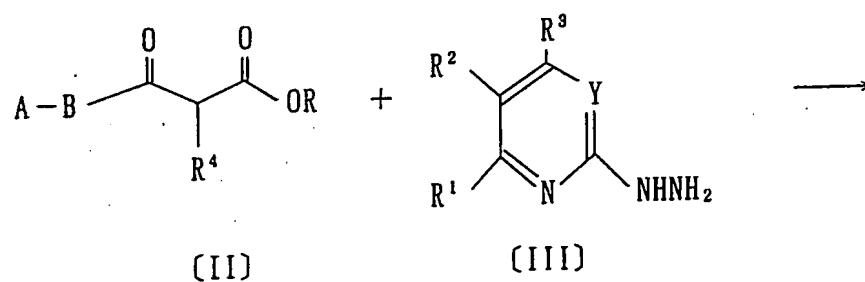


の時、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 が全て水素原子であることはない。]

で表されるピラゾール誘導体又はその塩及びその農園芸用殺菌剤である。

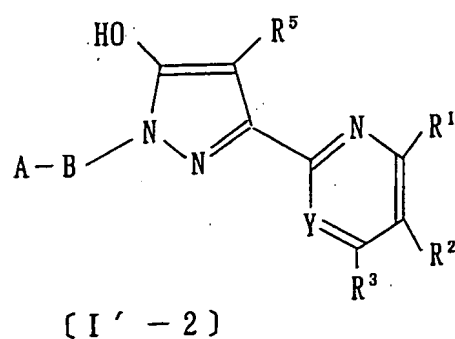
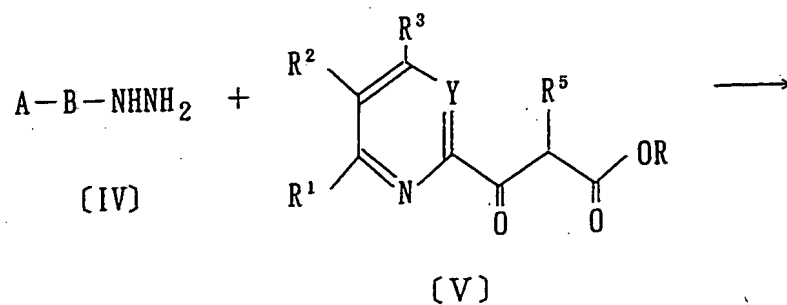
本発明化合物の製造法は次の通りである。

(1-1) R^5 がヒドロキシ基のとき



式中、Rはアルキル基を示し、Y、R¹ ~ R⁴、A、Bは前記と同じ意味を示す。

(1-2) R⁴ がヒドロキシ基のとき

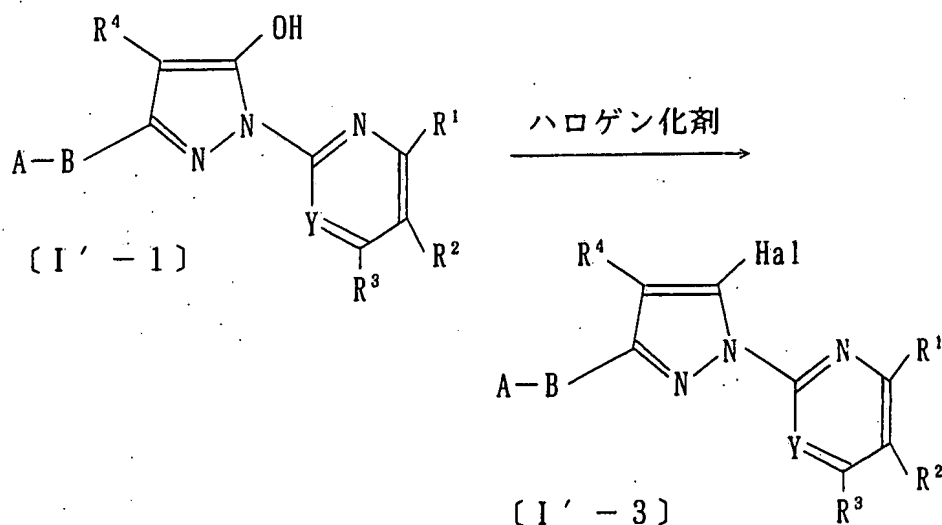


式中、Rはアルキル基を示し、Y、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^5 、A、Bは前記と同じ意味を示す。

(1-1)、(1-2)の反応は、通常、一般式〔II〕と一般式〔III〕もしくは一般式〔IV〕と一般式〔V〕またはそれらの塩を無溶媒、好ましくは溶媒中、反応温度0～150℃で10分間～24時間攪拌することにより得られる。使用する溶媒として、エタノール、メタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの溶媒は単独、または種々の混合比で2種またはそれ以上の混合溶媒として用いることができる。本反応は触媒の存在は必須ではないが、酸または塩基を添加すると反応が著しく促進されることがある。酸としてはギ酸、酢酸などの有機酸、塩酸、硫酸などの無機酸、四塩化チタン、三フッ化ホウ素などのルイス酸などが挙げられる。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラートなどの無機塩基やピリジン、トリエチルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

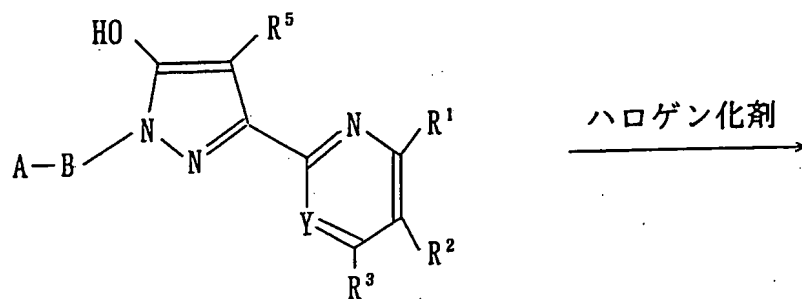
また、〔III〕、〔IV〕などのヒドラジンはHCl、HBr等との塩または水和物でもよい。

(2-1) R^5 がハロゲンのとき

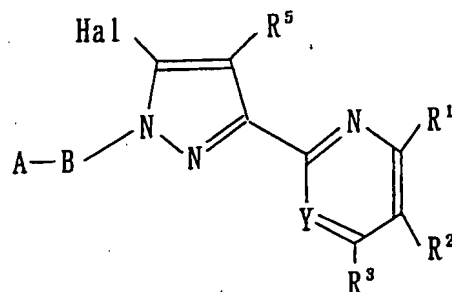


式中、Hal はハロゲン原子を示し、Y、 $R^1 \sim R^4$ 、A、B は前記と同じ意味を示す。

(2-2) R^4 がハロゲンのとき



(I' - 2)

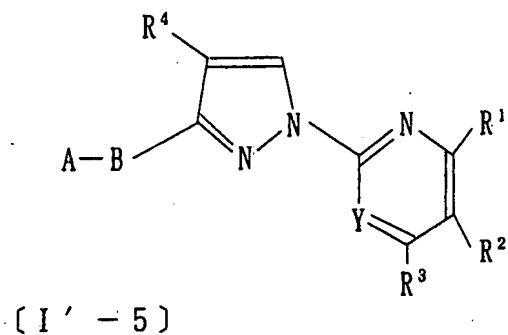
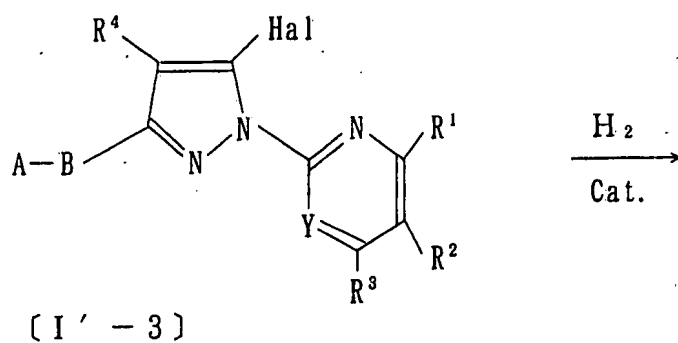


(I' - 4)

式中Hal はハロゲン原子を示し、Y、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^5 、A、B は前記と同じ意味を示す。

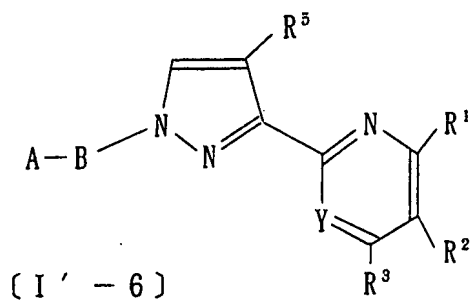
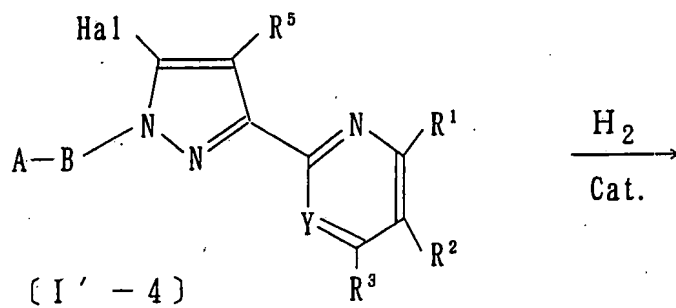
(2-1)、(2-2)の反応は、通常1～10当量のハロゲン化剤を、必ずしも溶媒は必要ではないが、一般的には溶媒の存在下反応温度20～150℃で、0.5～24時間反応させハロゲン誘導体を合成する。ハロゲン化剤としてはオキシ塩化リン、塩化チオニル、五塩化リン、ホスゲン、三臭化リン、臭化チオニル等が挙げられ、また溶媒としてベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、テトラクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類等が用いられる。

(3-1) R^5 が水素のとき



式中Halはハロゲン原子を示し、Y、 $R^1 \sim R^4$ 、A、Bは前記と同じ意味を示す。

(3-2) R^4 が水素のとき、

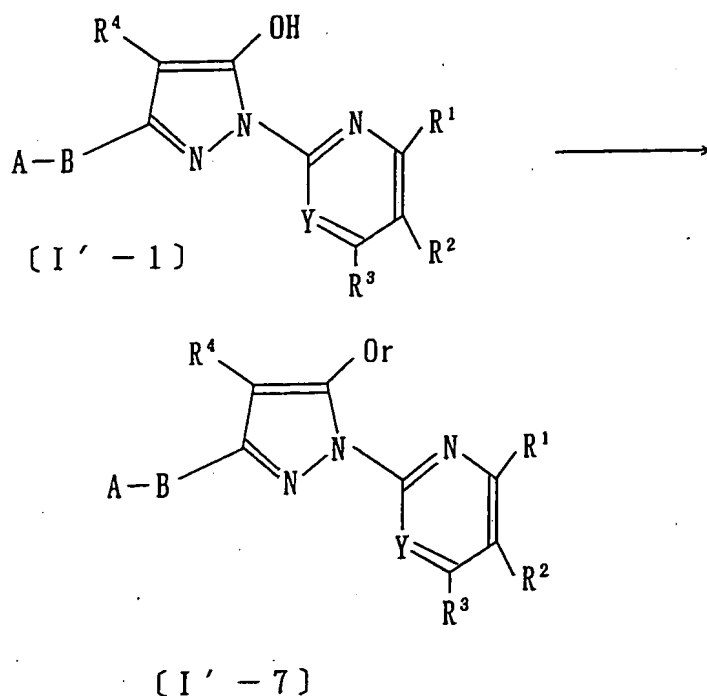


式中Halはハロゲン原子を示し、Y、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^5 、A、Bは前記と同じ意味を示す。

(3-1)、(3-2)の反応においては、溶媒中、触媒存在下、水素ガスと常圧あるいは、加圧下、室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ で接触させることにより得られる。

溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン等のエーテル類、水及びそれらの混合物等が挙げられる。触媒としては、パラジウム炭素等が挙げられ、水素圧は1 ~ 10 気圧が好ましい。また好ましくは、脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応を行なう。脱ハロゲン化水素剤としては、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、トリエチルアミン等の塩基が挙げられる。

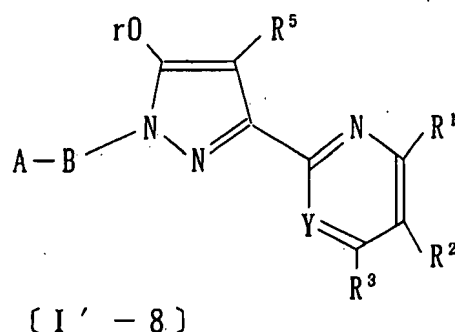
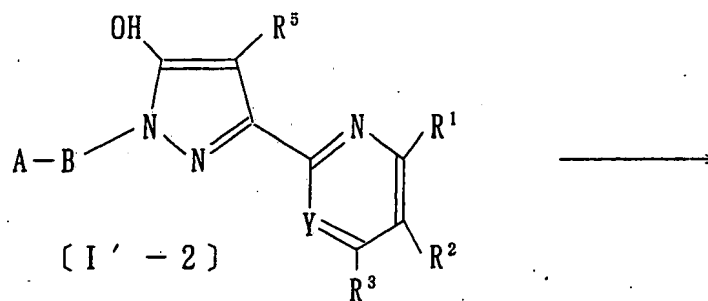
(4-1) R^5 が置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルケニルオキシ基、置換されていてもよいアルキニルオキシ基のとき



式中rは置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基又は置換されていてもよいアルキニル基を示し、Y、 $R^1 \sim R^4$ 、A、Bは前記と同じ意味を示す。

(4-2) R^4 が置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよい

アルケニルオキシ基又は置換されていてもよいアルキニルオキシ基のとき、



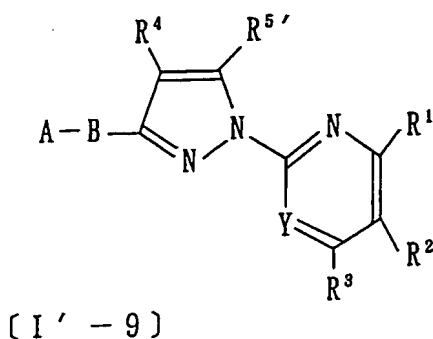
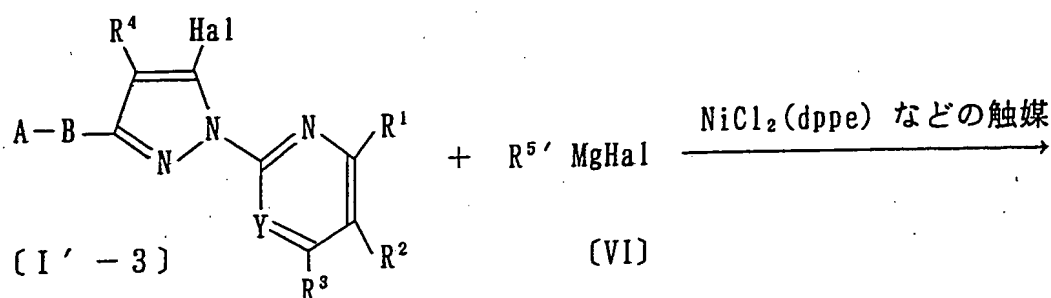
式中 r は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基を示し、 Y 、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^5 、 A 、 B は前記と同じ意味を示す。

(4-1)、(4-2)の反応においては、一般式〔I'-1〕あるいは〔I'-2〕を水あるいはアルコールなどの溶媒中、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコラートなどの塩基存在下、硝酸銀水溶液を0～50℃で作用させることにより得られる一般式〔I'-1〕あるいは〔I'-2〕の銀塩を溶媒中、 $r-X$ 〔式中、 X は脱離基を表わし、 r は前記と同じ意味を表す。〕と室温～150℃で10分間～24時間反応させることにより合成される。使用しうる溶媒として、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。 X の脱離基としては、ヨウ素、臭素、塩素のようなハロゲン原子などが挙げられる。

または、一般式〔I'-1〕あるいは〔I'-2〕を溶媒中、 $r-X$ 〔式中、 r 、 X は前記と同じ意味を表す。〕と酸化銀あるいは炭酸銀存在下、室温～150

℃で10分間～24時間反応させることにより合成される。使用しうる溶媒としてジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

(5) R^5 が置換されてもよいアルキル基の時



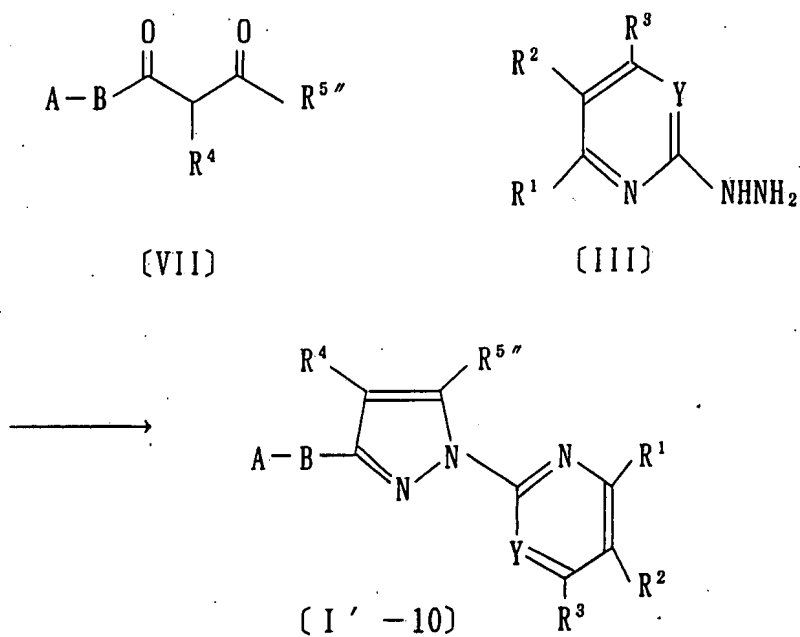
式中、A、B、 $R^1 \sim R^4$ 、Y、Hal は前記と同じ意味を示し、 $R^{5'}$ は置換されてもよいアルキル基を示す。

本反応は、一般式 [I'-3] とグリニヤール試薬、一般式 [VI] をニッケル触媒存在下、 $-78^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ にて10分～24時間攪拌することにより得られる。

使用しうる溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。

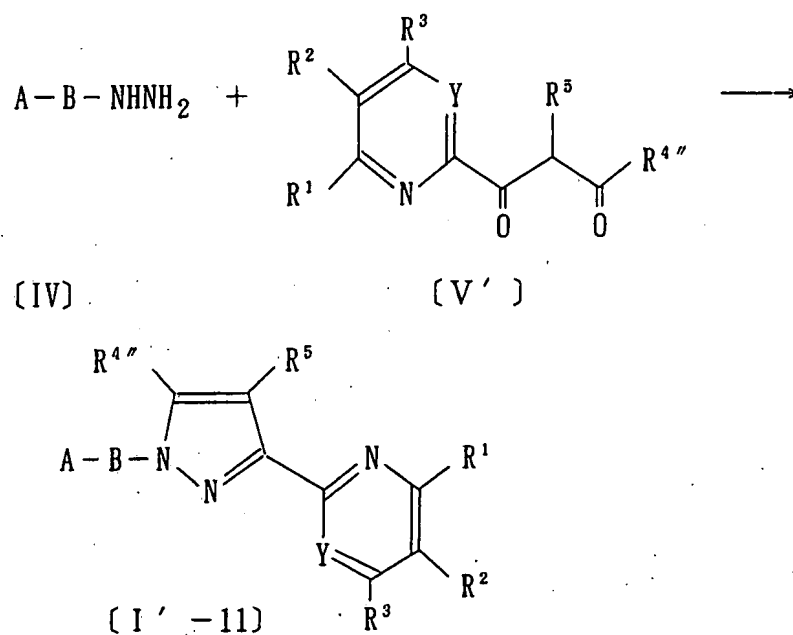
触媒としては $\text{NiX}'_2\text{L}_2$ ($\text{X}' = \text{ハロゲン}$ 、 $\text{L}_2 = 2 \text{PPh}_3$ 、dppe、dppp、bpy など) で示されるNi(II)錯体が挙げられる。ここでdppe= $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ 、dppp= $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ 、bpy = 2,2'-bipyridylを示す。

(6-1) R^5 が置換されてもよいアルキル基あるいは R^4 と一緒になって環を形成する時、



式中、 A 、 B 、 $R^1 \sim R^4$ 、 Y は前記と同じ意味を示す。 $R^{5''}$ は置換されてもよいアルキル基あるいは R^4 と一緒になって環を示す。

(6-2) R^4 がアルキル基あるいは R^5 と一緒になって環を形成する時、



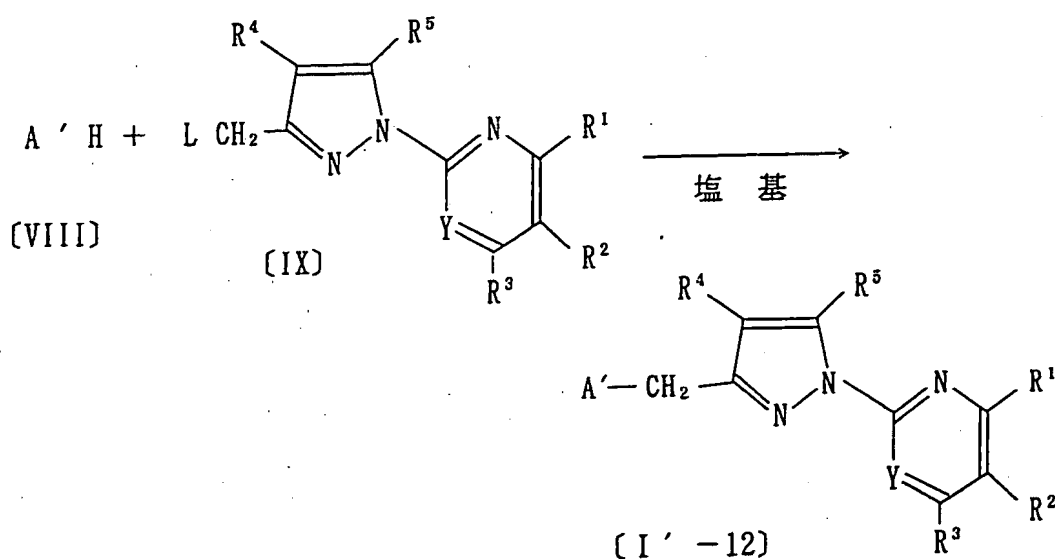
式中、A、B、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^5 、Yは前記と同じ意味を示す。

R^4 は置換されてもよいアルキル基あるいは R^5 と一緒になって環を示す。

(6-1)、(6-2)の反応は、通常、一般式〔VII〕と一般式〔III〕もしくは一般式〔IV〕と一般式〔V'〕またはそれらの塩を無溶媒、好ましくは溶媒中、反応温度 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ で10分間～24時間攪拌することにより得られる。使用しうる溶媒として、エタノール、メタノールなどのアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらの溶媒は単独、または種々の混合比で2種またはそれ以上の混合溶媒として用いることができる。本反応は触媒の存在は必須ではないが、酸または塩基を添加すると反応が著しく促進されることがある。酸としてはギ酸、酢酸などの有機酸、塩酸、硫酸などの無機酸、四塩化チタン、三フッ化ホウ素などのルイス酸などが挙げられる。塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラートなどの無機塩基やピリジン、トリエチルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

また、〔III〕、〔IV〕のヒドラジンはHCl、HBr等との塩又は水和物でもよい。

(7)



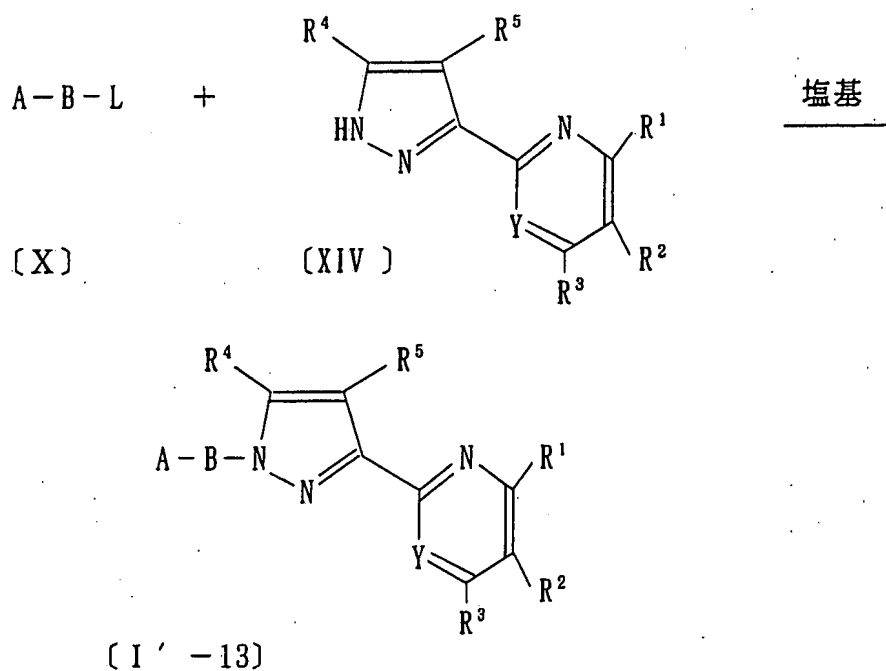
式中、A' は含窒素ヘテロ環を示し、L はハロゲン原子、あるいはメタンスルホニルオキシ基などの脱離基を示し、R¹ ~ R⁵、Y は前記と同じ意味を示す。

本反応は、無溶媒、好ましくは溶媒中、塩基存在下、0 ~ 150℃で10分 ~ 24時間反応することにより得ることができる。

溶媒としては、DMF、DMSO、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル、ピリジン、水等または、それらの混合物等が挙げられる。

塩基としては、水素化ナトリウム等の水素化アルカリ金属類、n-ブチルリチウム等のアルキルリチウム類、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド類、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基等が挙げられる。また含窒素ヘテロ環の種類によっては溶媒あるいは塩基を兼ねることができる。

(8)



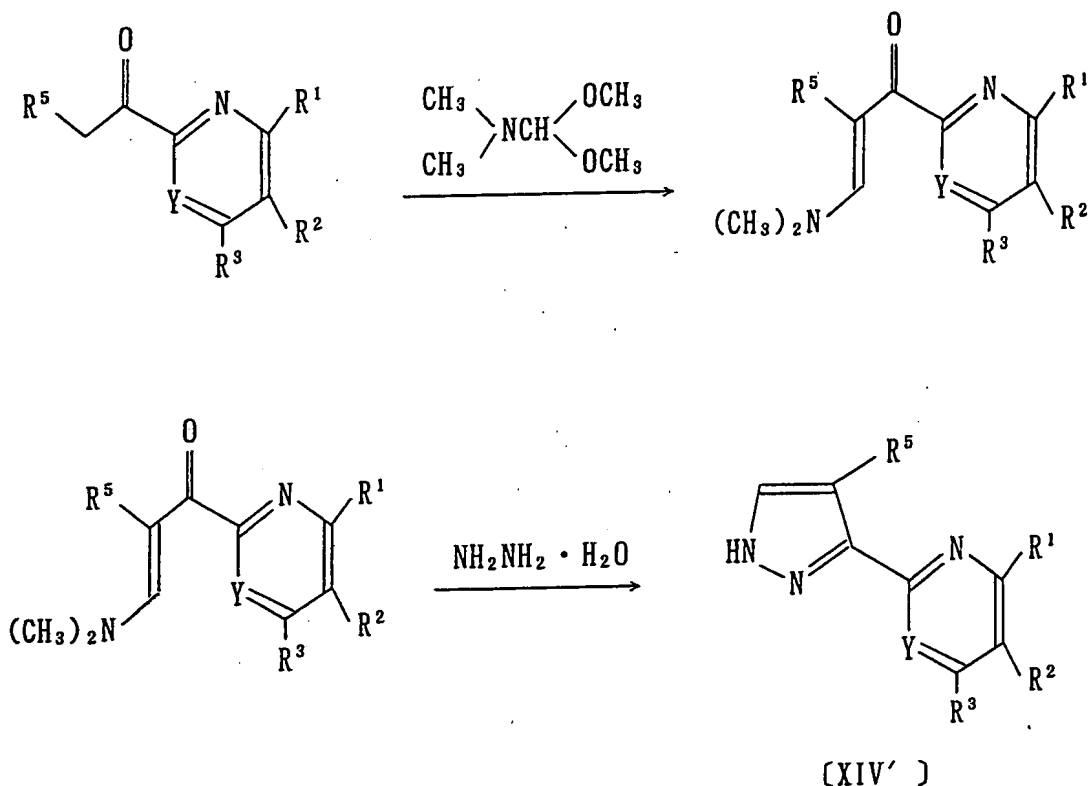
式中、L、Y、 $R^1 \sim R^5$ 、A、Bは前記と同じ意味を示す。

本反応は、一般式〔X〕および一般式〔XIV〕を無溶媒、好ましくは溶媒中、塩基等の脱酸剤存在下、反応温度 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ で10分間～24時間攪拌することにより得られる。使用しうる溶媒として、アセトン、2-ブタノンなどのケトン類、エーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランなどが挙げられる。

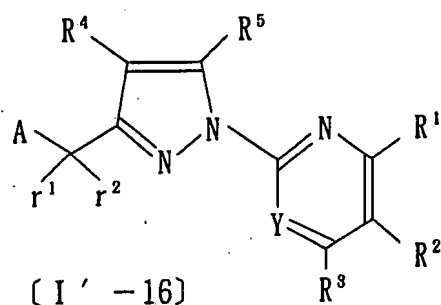
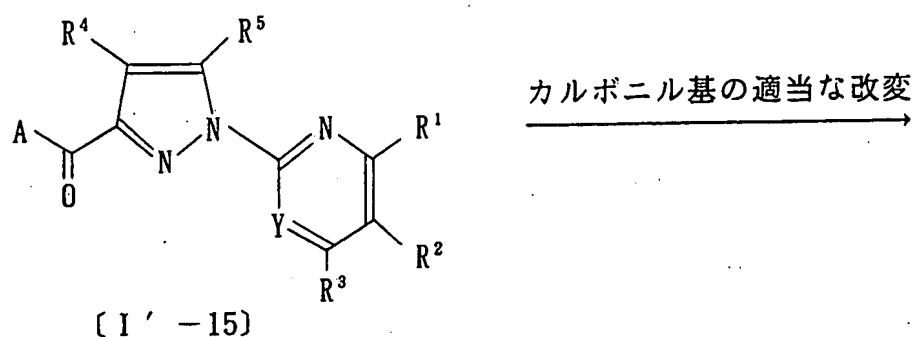
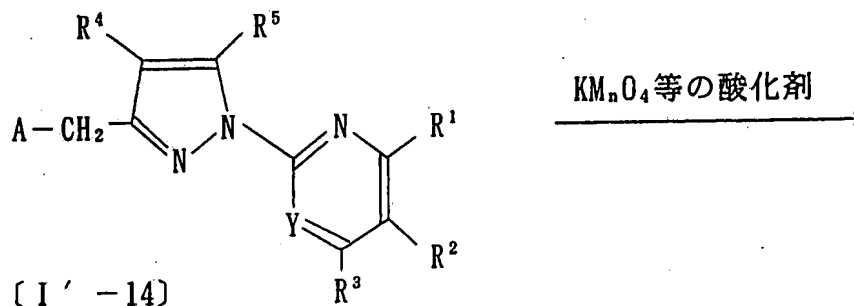
塩基として、ピリジン、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、DBUなどの有機塩基（これらは場合によっては溶媒としても使用できる）、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウムなどの無機塩基が挙げられる。

また出発化合物一般式〔XIV〕は例えば次のようにして合成することができる。

$R^4 = \text{H}$ のとき、



(9)



式中、A、 $R^1 \sim R^5$ 、Y、 r^1 、 r^2 は前記と同じ意味を示す。

本反応は、水溶媒中、過マンガン酸カリウムと10分～24時間、20～100℃にて攪拌することにより得られる。

またACS Monograph 186 "Oxidations in Organic Chemistry" 1990, 103-104 に記載されている二酸化セレン、二酸化マンガン、無水クロム酸等の酸化剤を用いても得ることができる。

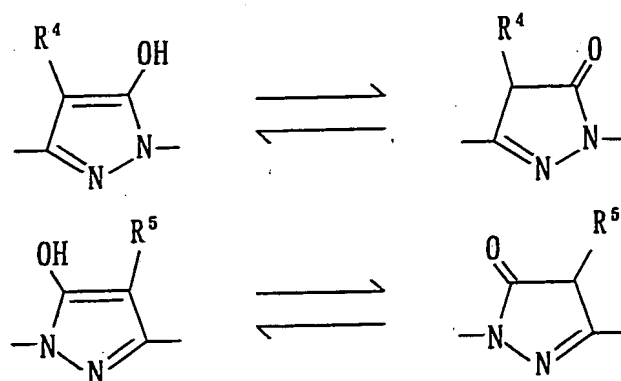
また、本反応で得られるカルボニル基の適当な改変により、アルコール誘導体、ハロゲン誘導体等、種々の官能基に変換できる。

本発明において、塩としては塩酸、臭化水素酸などの塩が挙げられる。

いずれの場合も反応終了後は通常の後処理を行うことにより目的物を得ることができる。

本発明化合物の構造は、IR、NMR、MASS等から決定した。

本発明化合物で、ピラゾール環にヒドロキシ基が置換された場合、次式のような互変異性体が存在し得る。

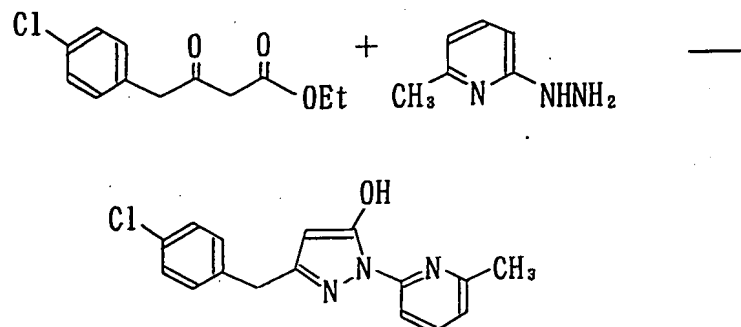


発明を実施するための最良の形態：

次に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

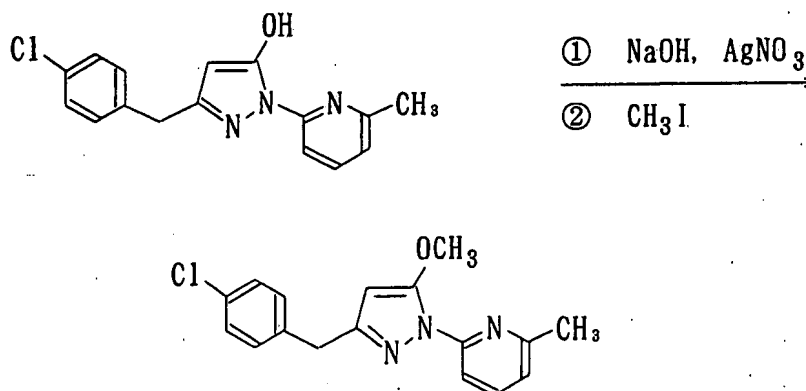
3-(4-クロロベンジル)-5-ヒドロキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール (化合物番号 I-133)



(6-メチル-2-ピリジル)ヒドラジン 3.0 g を無水エタノール 50 ml に溶解し、これにエチル 4-クロロフェニルアセチルアセテート 5.9 g を加え、5 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却後、これにエタノール 15 ml、金属ナトリウム 0.56 g から調製したナトリウムエトキシドエタノール溶液を加え、室温にて 3 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎこみ、これに酢酸を加え、中和した。析出した結晶をろ過し、冷水洗、n-ヘキサンついでエーテルにて洗浄して、目的物 5.5 g (mp. 103-104 °C) を得た。

実施例 2

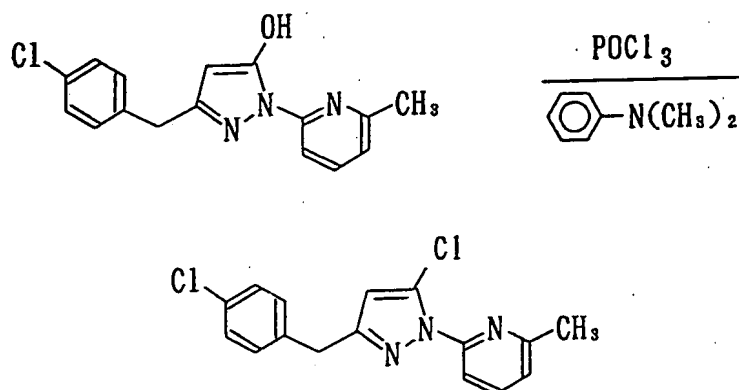
3-(4-クロロベンジル)-5-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール (化合物番号 I-13)



3-(4-クロロベンジル)-5-ヒドロキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール 2.86 g に水酸化ナトリウム 0.38 g の水溶液 15 ml およびメタノール 15 ml を加えて、溶解させ、これに硝酸銀 1.70 g の水溶液 15 ml を室温にて攪拌下滴下した。室温にて 30 分間攪拌後析出した銀塩をろ過、水洗した後、十分に乾燥した。これをテトラヒドロフラン (THF) 40 ml に懸濁し、ヨウ化メチル 2.0 g を加えて、4 時間加熱還流した。不溶物をろ去後、ろ液を減圧濃縮し、得られたオイル状残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢酸エチル = 1 : 1 (V/V)) 精製して、目的物 1.87 g (n_D^{20} 1.5863) を得た。

実施例 3

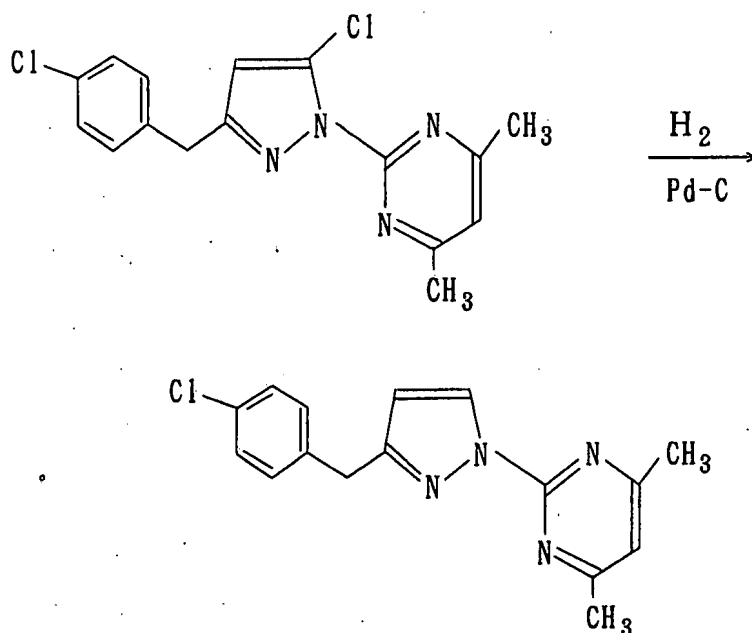
5-クロロ-3-(4-クロロベンジル)-1-(6-メチル-2-ピリジル)
ピラゾール (化合物番号 I-155)



3-(4-クロロベンジル)-5-ヒドロキシ-1-(6-メチル-2-ピリ
ジル) ピラゾール 4.4 g にオキシ塩化リン 9.0 g を加え、さらに N, N-ジ
メチルアニリン 1.8 g を加えて、6 時間加熱還流した。放冷後、さらに反応液
を氷水にて冷却し、これに氷水、クロロホルムを加え、さらに 1 N 水酸化ナトリ
ウム水溶液を加え、pH 9 にした後、分液した。クロロホルム層を水洗、飽和食
塩水洗した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを減圧濃縮し、得られ
た粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢酸エチ
ル = 3 : 1 (V/V)) 精製して、目的物 2.6 g (n_D^{25} 1.6059) を
得た。

実施例 4

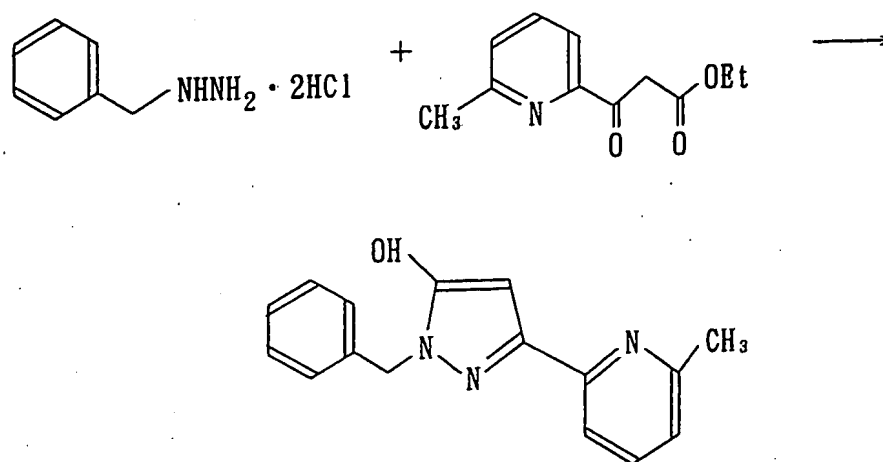
3-(4-クロロベンジル)-1-(4,6-ジメチル-2-ピリミジニル)
ピラゾール (化合物番号 I-178)



5-クロロ-3-(4-クロロベンジル)-1-(4,6-ジメチル-2-ピリミジニル)ピラゾール0.6gをエタノール5ml、トルエン10mlに溶解した。これに炭酸ナトリウム0.2gの水溶液2mlを加えさらに10%パラジウム炭素0.1gを加えて2.5時間、室温で水素ガスと接触させた。触媒をセライトを用いてろ去した後、ろ液にトルエン、水を加え、分液した。トルエン層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた白色の結晶残渣をn-ヘキサンにて洗浄して、目的物0.56g (m.p. 109-111°C)を得た。

実施例5

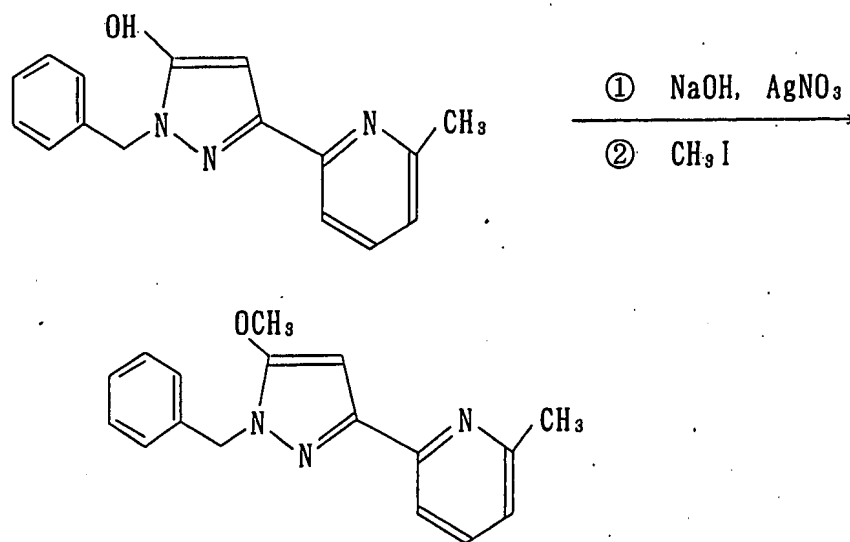
1-ベンジル-5-ヒドロキシ-3-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール (化合物番号VI-2)



ベンジルヒドラジン二塩酸塩 4. 4 g、エチル 3-(6-メチル-2-ピリジル)-3-オキソプロピオネート 4. 7 g および無水酢酸ナトリウム 3. 7 g を酢酸 30 ml に溶解し、室温にて 2 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルを加え、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液にて中和した。これを分液し、酢酸エチル層を飽和食塩水にて洗浄後、無水硫酸マグネシウム乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた結晶状残渣を n-ヘキサンにて洗浄して目的物 3. 4 g (mp. 163-165°C) を得た。

実施例 6

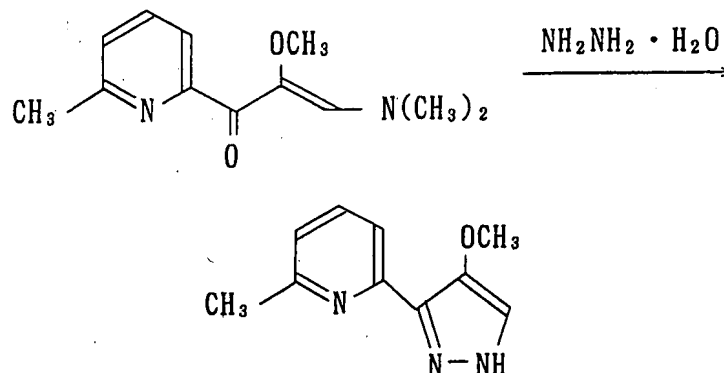
1-ベンジル-5-メトキシ-3-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール
(化合物番号 VI-3)



1-ベンジル-5-ヒドロキシ-3-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール 1.0 g を水酸化ナトリウム 0.15 g の水溶液 5 ml に溶解し、これに、硝酸銀 0.67 g の水溶液 5 ml を室温にて攪拌下、滴下した。室温にて 30 分間攪拌後、析出した銀塩をろ過、水洗した後、十分に乾燥させた。これをテトラヒドロフラン 15 ml に懸濁し、ヨウ化メチル 0.8 g を加えて、2 時間加熱還流した。不溶物をろ去後、ろ液を減圧濃縮し、得られたオイル状残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液；ヘキサン：酢酸エチル＝4：1（V/V））精製して、目的物 0.82 g (n_D^{25} 1.5902) を得た。

参考例 1

4-メトキシ-3-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール



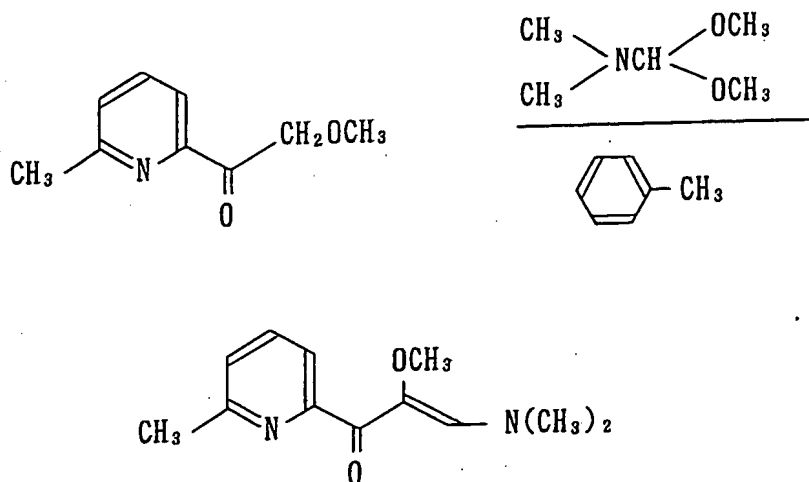
3-(N, N-ジメチルアミノ)-2-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)-2-プロペン-1-オン 0.5 g をエタノール 10 ml に溶解し、抱水ヒドラジン 0.17 g を加え、2 時間加熱還流した。反応液を減圧濃縮した後、クロロホルム、水を加え分液した。クロロホルム層を飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。これを減圧乾燥し、得られた結晶状残渣をヘキサンにて洗浄して、目的物 0.37 g (mp. 171-173°C) を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ , ppm

2.53(s, 3H), 3.92(s, 3H), 7.01(d, 1H), 7.43(s, 1H), 7.60(t, 1H), 7.72(d, 1H)

参考例 2

3-(N, N-ジメチルアミノ)-2-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)-2-プロペン-1-オン



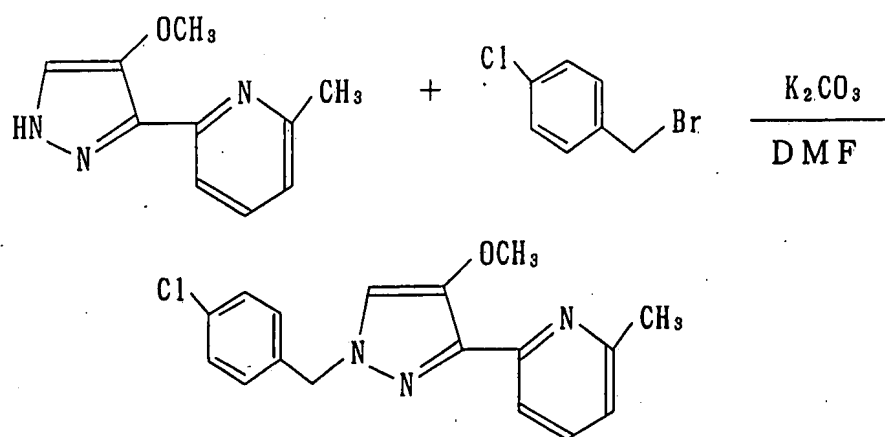
2-(メトキシメチル)カルボニル-6-メチルピリジン 1.0 g および N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 1.8 g をトルエン 10 ml に溶解し、7 時間加熱還流した。放冷後、反応液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; 酢酸エチル: メタノール = 9:1 (V/V)) 処理して目的物 0.5 g を得た。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm

2.58(s, 3H) , 3.14(s, 6H) , 3.72(s, 3H) , 7.17(d, 1H) , 7.47(s, 1H) , 7.58(d, 1H) , 7.65(t, 1H)

実施例 7

1-(4-クロロベンジル)-4-メトキシ-3-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール (化合物番号VI-17)



4-メトキシ-3-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール 0.37 g を N,N-ジメチルホルムアミド 5 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.41 g, 4-クロロベンジルブロミド 0.44 g を加え、室温にて 17 時間攪拌した。反応液を氷水に注ぎ、酢酸エチルにて抽出した。これを、飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢酸エチル = 7:3 ~ 1:4 (V/V)) 精製して目的物 0.28 g (mp. 110-112 °C) を得た。

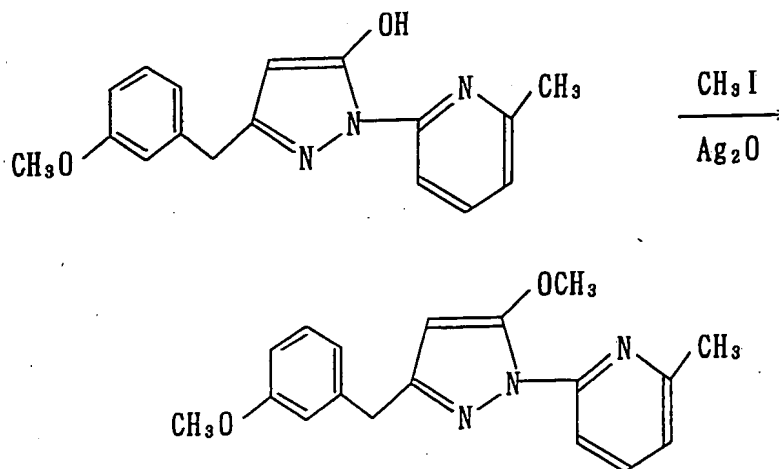
¹H NMR (CDCl₃) δ ppm

2.64(s, 3H) , 3.78(s, 3H) , 5.31(s, 2H) , 7.00(s, 1H) , 7.03(d, 1H, J=7.5Hz) , 7.19(d, 2H, J=8.5Hz) , 7.31(d, 2H, J=8.5Hz) , 7.59(t, 1H, J=7.5Hz) , 7.77(d, 1H, J=7.5Hz)

実施例 8

5-メトキシ-3-(3-メトキシベンジル)-1-(6-メチル-2-ピリ

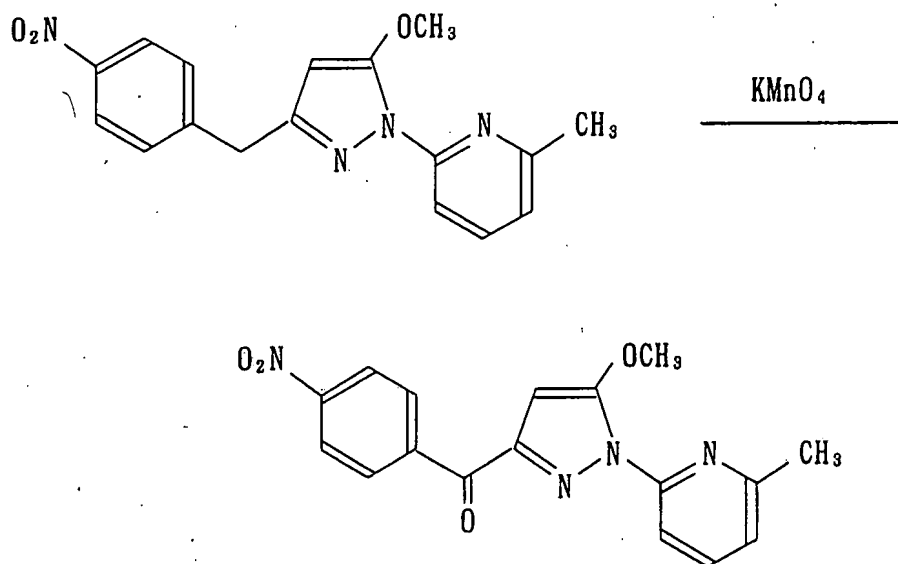
ジル) ピラゾール (化合物番号 I-47)



5-ヒドロキシ-3-(3-メトキシベンジル)-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール 4.0 g をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、ヨウ化メチル 3.04 g, ついで酸化銀 2.36 g を加えて室温にて 3 時間攪拌した。不溶物をろ過、テトラヒドロフランにて洗浄した後、このろ液および洗液をあわせて減圧濃縮し、得られたオイル状残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢酸エチル = 1:1 (V/V)) 精製して、目的物 3.28 g ($n_D^{23.0}$ 1.5944) を得た。

実施例 9

5-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)-3-(4-ニトロベンゾイル)ピラゾール (化合物番号 II-7)

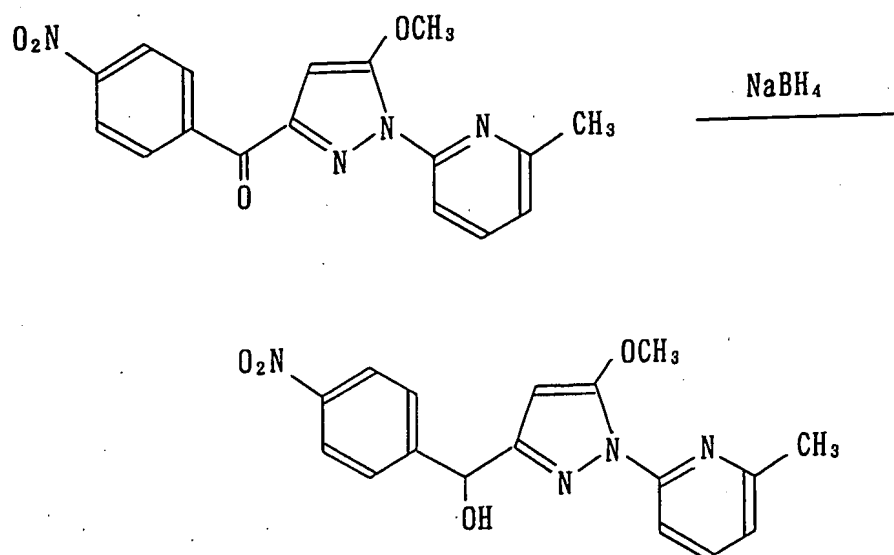


5-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)-3-(4-ニトロベンジル)ピラゾール 4.6 g を水 70 ml に懸濁し、過マンガン酸カリウム 6.8 g を加え、70～80℃にて20時間加熱攪拌した。

不溶物をろ過、さらに水洗、クロロホルム洗浄した。ろ液および洗液を合わせ、分液した。クロロホルム層を飽和食塩水洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し、得られた結晶状残渣を酢酸エチルを用いて洗浄し、目的物 4.2 g (mp 173-174℃) を得た。

実施例 10

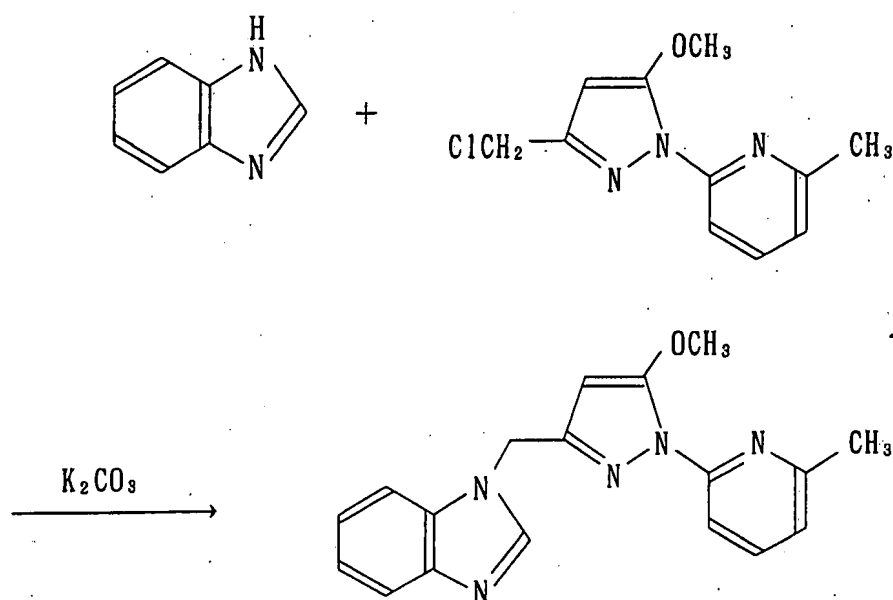
3-[1-ヒドロキシ-1-(4-ニトロフェニル)メチル]-5-メトキシ-1-(6-メチルピリジル)ピラゾール (化合物番号 II-8)



5-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)-3-(4-ニトロベンゾイル)ピラゾール 3.2 g をメタノール 40 ml に溶解し、5～10℃にて水素化ホウ素ナトリウム 0.20 g を加え、さらに室温にて2時間攪拌した。反応液を3分の1程度まで減圧濃縮した後、食塩水を加え、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を水洗した後無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧濃縮し、得られた粗生成物をn-ヘキサン洗浄して目的物 2.8 g (mp 128-129℃) を得た。

実施例 11

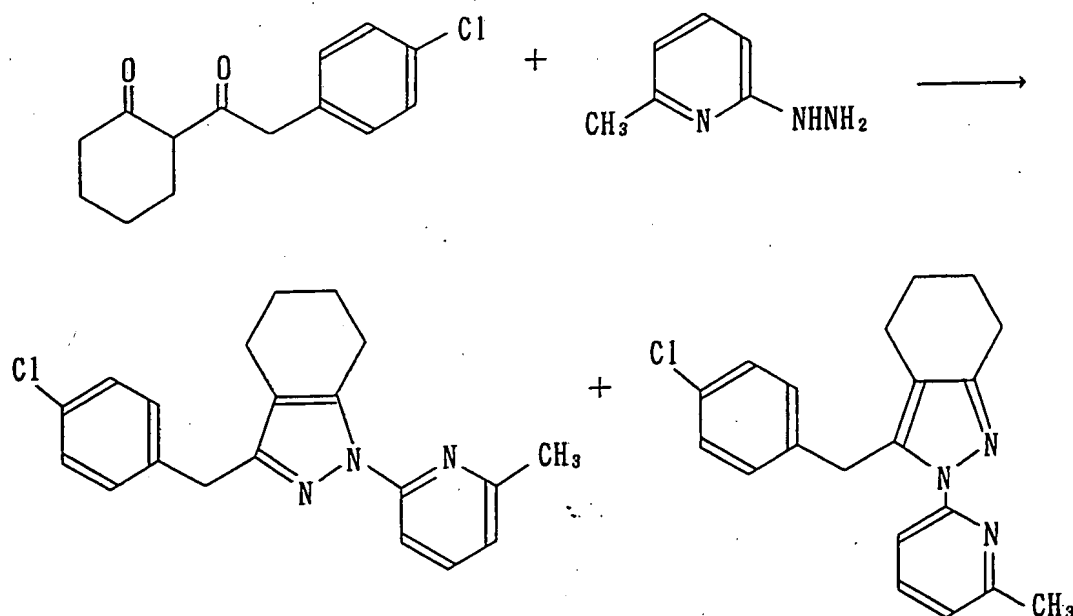
3-(1-ベンツイミダゾリルメチル)-5-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール (化合物番号 IV-14)



ベンツイミダゾール 0.25 g を N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml に溶解し、炭酸カリウム 0.29 g を加え、さらに 3-クロロメチル-5-メトキシ-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール 0.5 g を加え、70℃にて5時間加熱攪拌した。放冷後、反応液を氷水に注ぎこみ、酢酸エチルにて抽出した。さらに飽和食塩水にて洗浄した後、無水硫酸マグネシウム乾燥した。これを減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出液；クロロホルム：エタノール＝19：1（v/v））精製して、目的物 0.41 g ($n_D^{24.1}$ 1.6006) を得た。

実施例 12

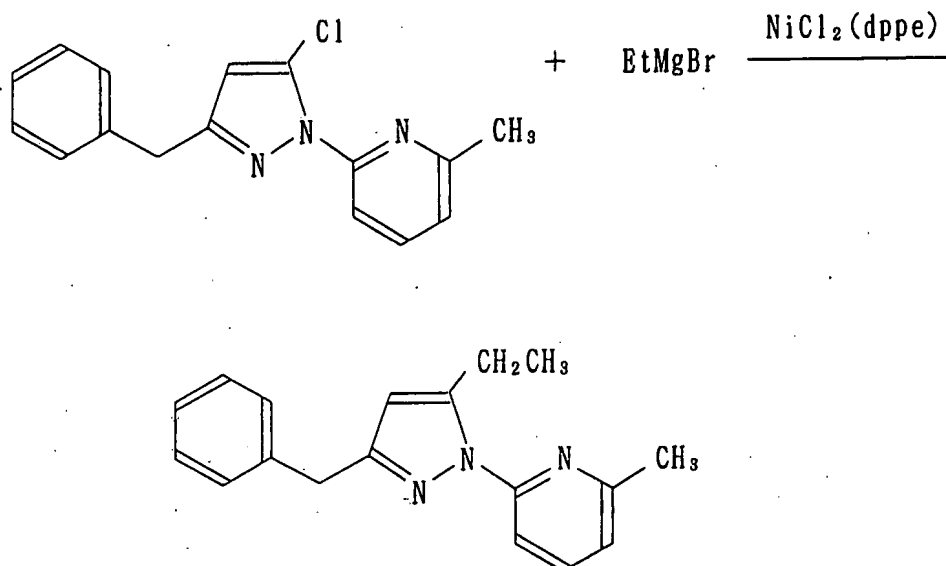
3-(4-クロロベンジル)-1-(6-メチル-2-ピリジル)-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-インダゾール（化合物番号 I-229）



2-(4-クロロフェニルアセチル)シクロヘキサノン 1.5 g、(6-メチル-2-ピリジル)ヒドラジン 0.9 g をエタノール 15 ml に溶解し、室温にて 3 時間攪拌した。反応液を減圧濃縮後、酢酸エチル、水を加え分液した。酢酸エチル層を飽和食塩水洗浄した後、無水硫酸マグネシウム乾燥した。減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムグラフィー（溶出液；ヘキサン：アセトン = 9 : 1 (v/v)）にて、分離、精製して 3-(4-クロロベンジル)-2-(6-メチル-2-ピリジル)-4,5,6,7-テトラヒドロ-2H-インダゾール 0.6 g ($n_D^{22.0}$ 1.6142) および目的物 0.27 g ($n_D^{22.1}$ 1.5880) を得た。

実施例 13

3-ベンジル-5-エチル-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール
(化合物番号 I-230)



臭化エチル 1.2 g、金属マグネシウム 0.24 g、エーテル 10 ml から調製したエチルマグネシウムブロミドのグリニヤール溶液にニッケルクロリドジフェニルホスフィノエタン 50 mg を溶解し、0℃以下にて、3-ベンジル-5-クロロ-1-(6-メチル-2-ピリジル)ピラゾール 0.9 g のエーテル (5 ml) 溶液を徐々に滴下した。室温にて 2 時間攪拌、さらに 2 時間加熱還流した。

反応液を放冷後、氷水を加え、分液し、エーテル層を飽和食塩水洗浄した後、無水硫酸マグネシウム乾燥した。減圧濃縮し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出液; ヘキサン: 酢酸エチル = 9:1) 精製して目的物 0.45 g ($n_D^{25.0}$ 1.5913) を得た。

前記実施例を含め、本発明化合物の代表例を、第 1-1 表、第 1-2 表、第 2 表、第 3 表、第 4 表、第 5-1 表、第 5-2 表、第 6 表に示す。

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-15	3-Br	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.7} n _D 1.6060
I-16	4-Br	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{26.5} n _D 1.5888
I-17	2-F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-18	3-F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.2} n _D 1.5822
I-19	4-F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁶ n _D 1.5653
I-20	4-I	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-21	2,3-Cl ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-22	2,4-Cl ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{25.5} n _D 1.5888
I-23	2,6-Cl ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-24	2,4-F ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-25	2,6-F ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-26	2-Cl,6-F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-27	2,3,4-Cl ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-28	2,4,6-Cl ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-29	2,3,4-F ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-30	2,3,4,5-Cl ₄	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-31	2,3,4,5,6-Cl ₅	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-32	2,3,4,5,6-F ₅	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-33	2-CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-34	3-CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-35	4-CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁶ n _D 1.5828

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I - 36	4 - CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 37	4 - CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 38	4 - CH(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 39	4 - tertBu	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 40	4 - CH ₂ CH=CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 41	4 - CH ₂ C≡CH	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 42	4 - cyclohexyl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 43	2 - CF ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 44	3 - CF ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 45	4 - CF ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 46	2 - OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 47	3 - OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.9} n _D 1.5944
I - 48	4 - OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{25.5} n _D 1.6051
I - 49	4 - OCH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 50	4 - OCH(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 51	4 - OCH ₂ CH=CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 52	4 - OCH ₂ C≡CH	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 53	4-O-cyclohexyl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 54	4 - OCF ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 55	4 - OCH ₂ CH ₂ F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 56	2 - SCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-57	3-SCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{24.1} n _D 1.6155
I-58	4-SCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-59	4-SCH ₂ CH=CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-60	2-SOCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-61	3-SOCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁴ n _D 1.6186
I-62	4-SOCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-63	2-SO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-64	3-SO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-65	4-SO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	**1 amorphous solid
I-66	2-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.4} n _D 1.5956
I-67	3-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[95-96]
I-68	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[127-128]
I-69	2-CN	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{25.7} n _D 1.5845
I-70	3-CN	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-71	4-CN	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{26.5} n _D 1.5841
I-72	4-COOH	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[165-166]
I-73	4-COOCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{29.7} n _D 1.5714
I-74	4-COOCH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[193-194]
I-75	4-CONH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-76	4-CON(CH ₃) ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-77	4-OH	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-78	4-OAc	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[104-105] [141-142°C] ^{25.5} n _D 1.5818
I-79	4-OSO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-80	4-COCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-81	4-CSCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-82	4-NH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-83	4-NHAc	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-84	4-NHCONHCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-85	4-NHCOOCH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-86	3,4-methylenedioxy	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-87	2-Cl, 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-88	2-CH ₃ , 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[85-86] ^{24.2} n _D 1.5938 ^{26.2} n _D 1.6131 [107-108] [91-92] [72-73]
I-89	2-OCH ₃ , 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-90	3-Cl, 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-91	3-CH ₃ , 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-92	3-OCH ₃ , 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-93	3-F, 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-94	3-Br, 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-95	3-NO ₂ , 4-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-96	3-NO ₂ , 4-F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-97	3-NO ₂ , 4-Br	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-98	3-NO ₂ , 4-CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I - 99	3-NO ₂ , 4-OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{27.5} n _D 1.6055 [98-99] [108-109] [121-122]
I - 100	2, 4-Cl ₂ , 5-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 101	2-NO ₂ , 5-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 102	2, 4-(NO ₂) ₂ , 5-OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 103	3, 5-(NO ₂) ₂ , 4-OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 104	3-NO ₂ , 4-CF ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 105	2, 4-(NO ₂) ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 106	3-Cl, 4-CN	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 107	3-CH ₃ , 4-CN	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 108	3-OCH ₃ , 4-CN	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 109	3-CN, 4-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 110	3-CN, 4-OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I - 111	3-CN, 4-CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-112	4-NO ₂	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[75-76]
I-113	4-NO ₂	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-114	4-NO ₂	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-115	4-NO ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-116	4-NO ₂	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-117	4-NO ₂	OCH(CH ₃) ₂	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-118	4-Cl	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[51-52]
I-119	4-Cl	CH ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-120	4-Cl	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-121	4-Cl	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-122	4-Cl	OCH ₂ CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-123	4-Cl	OCH(CH ₃) ₂	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-124	H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-125	4-CN	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[80-81]
I-126	4-SCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.5} n _D 1.6088
I-127	4-SOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁴ n _D 1.5953
I-128	4-SO ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.6} n _D 1.5762
I-129	4-COOCH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[71-72]
I-130	4-CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁶ n _D 1.5838
I-131	4-NO ₂	Br	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[109-110]

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-132	H	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[103-104]
I-133	4-C1	H	OH	CH ₃	H	H	CH	
I-134	4-C1	H	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-135	4-C1	H	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	
I-136	4-C1	H	OCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	CH	^{25.5} n _D 1.5895
I-137	4-C1	H	OCH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	CH	^{26.5} n _D 1.6071
I-138	4-C1	H	OCH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[103-104]
I-139	4-C1	H	SCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-140	4-C1	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-141	4-C1	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-142	4-C1	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	^{24.5} n _D 1.6005
I-143	4-C1	H	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-144	4-NO ₂	H	OH	CH ₃	H	H	CH	
I-145	4-NO ₂	H	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-146	4-NO ₂	H	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	[192-193]
I-147	4-NO ₂	H	OCH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	H	H	CH	
I-148	4-NO ₂	H	OCH ₂ C≡CH	CH ₃	H	H	CH	
I-149	4-NO ₂	H	OCH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-150	4-NO ₂	H	SCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[91-92]
I-151	4-NO ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-152	4-NO ₂	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-153	4-NO ₂	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	
I-154	4-NO ₂	H	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
I-155	4-C1	H	C1	CH ₃	H	H	CH	²⁵ n _D 1.6059
I-156	4-NO ₂	H	C1	CH ₃	H	H	CH	[69-70]
I-157	3-CH ₃ , 4-NO ₂	H	C1	CH ₃	H	H	CH	^{25.2} n _D 1.6055
I-158	4-C1	H	OCH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	CH	
I-159	4-C1	H	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	CH	^{23.7} n _D 1.5932
I-160	4-C1	H	OCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	H	CH	
I-161	4-C1	H	OCH ₃	H	H	H	CH	^{22.4} n _D 1.5956
I-162	4-C1	H	OCH ₃	CF ₃	H	H	CH	[85-86]
I-163	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	CH	^{23.8} n _D 1.5847
I-164	4-C1	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH	
I-165	4-C1	H	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 []mp °C
I-166	4-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	C(CH ₃)	[149-150]
I-167	4-Cl	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	C(OCH ₃)	
I-168	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH	
I-169	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH	
I-170	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	C(CH ₃)	
I-171	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	C(OCH ₃)	
I-172	4-CN	H	OCH ₃	CH ₃	Br	H	CH	
I-173	4-Cl	H	OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	CH	
I-174	4-NO ₂	H	OCH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		H	CH	
I-175	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	[103-104]
I-176	2-Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-177	3-Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-178	4-Cl	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	[109-111]
I-179	3-NO ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-180	4-NO ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-181	3-CN	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-182	4-CN	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-183	4-CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-184	4-OCH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-185	4-CF ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I-186	4-F	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I -187	4 -Br	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -188	2,6-Cl ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -189	4-COOCH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -190	H	H	OH	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -191	4 -Cl	H	OH	CH ₃	H	CH ₃	N	[178-179]
I -192	4 -NO ₂	H	OH	CH ₃	H	CH ₃	N	[163-164]
I -193	4 -Cl	H	OH	CH ₃	H	OCH ₃	N	[156-158]
I -194	4 -Cl	CH ₃	OH	CH ₃	H	CH ₃	N	[163-167]
I -195	4 -Cl	H	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	[69-70]
I -196	4 -Cl	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	[89-90]
I -197	4 -Cl	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -198	4 -Cl	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -199	4 -Cl	H	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -200	4 -Cl	H	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	N	[83-84]
I -201	4 -NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	[84-85]
I -202	4 -NO ₂	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -203	4 -NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -204	4 -NO ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -205	4 -NO ₂	H	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -206	4 -Cl	H	H	H	H	H	N	
I -207	4 -Cl	H	H	CH ₃	H	H	N	²⁶ n _D 1.6139

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I -208	4 -Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	H	N	[48-50]
I -209	4 -Cl	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	
I -210	4 -Cl	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	N	
I -211	4 -NO ₂	H	H	H	H	H	N	
I -212	4 -NO ₂	H	H	CH ₃	H	H	N	
I -213	4 -NO ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	H	N	
I -214	4 -NO ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	N	
I -215	4 -NO ₂	H	H	CH ₃	H	OCH ₃	N	
I -216	4 -Cl	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -217	4 -NO ₂	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	N	
I -218	4 -NH ₂	H	Cl	CH ₃	H	CH ₃	N	[171-172]
I -219	H	CH ₃	OCH ₃	H	H	H	CH	^{23.4} n _D 1.5835
I -220	H	H	OCH ₃	H	H	H	CH	^{23.5} n _D 1.5912
I -221	3 -F	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.6} n _D 1.5595
I -222	H	H	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	^{23.4} n _D 1.5748
I -223	2-NO ₂ , 5-F	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[110-111]
I -224	3 -Br	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.5} n _D 1.5885
I -225	2-NO ₂ , 5-OCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{24.1} n _D 1.6056

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-226	2-NO ₂ , 5-Br	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[98-99]
I-227	2-NO ₂ , 5-NHCH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[141-142]
I-228	3-NHCH ₃ , 4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[119-120]
I-229	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		CH ₃	H	H	CH	^{22.1} n _D 1.5880
I-230	H	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{25.0} n _D 1.5913
I-231	4-Cl	H	OCH ₃	$\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	H	H	CH	^{25.0} n _D 1.5772
I-232	3-Cl	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[85-86]
I-233	3-Br	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[88-89]
I-234	3-F	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[82-83]
I-235	2,4-Cl ₂	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[117-118]
I-236	2-NO ₂	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[120-121]
I-237	3-NO ₂	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[127-128]
I-238	4-SCH ₃	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[48-49]
I-239	4-OCH ₃	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[57-58]
I-240	4-CN	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[148-149]
I-241	4-CH ₃	H	OH	CH ₃	H	H	CH	**2
I-242	4-Cl	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[133-134]
I-243	2-NO ₂	H	OH	CH ₃	H	CH ₃	N	[142-143]
I-244	3-NO ₂	H	OH	CH ₃	H	CH ₃	N	[174-175]
I-245	H	H	SCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[86-87]

第 1 - 1 表 (続 き)

No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] mp °C
I-246	4-Cl	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CH	^{22.7} n _D 1.5890
I-247	4-Cl	H	OCH ₃	H	CF ₃	H	C(Cl)	^{22.2} n _D 1.5466
I-248	4-Cl	H	OCH ₃	H	CF ₃	H	CH	[93-94]
I-249	4-Cl	H	OCH ₃	H	H	CF ₃	CH	[79-80]
I-250	4-Cl	H	OCH ₃	H	H	H	C(CF ₃)	^{21.9} n _D 1.5463
I-251	4-Cl	H	OH	OCH ₃	H	H	CH	[100-101]
I-252	4-Cl	H	OH	H	CF ₃	H	C(Cl)	[173-175]
I-253	4-Cl	H	OH	CF ₃	H	H	CH	[105-106]
I-254	4-Cl	H	OH	H	CF ₃	H	CH	[101-102]
I-255	4-Cl	H	OH	H	H	CF ₃	CH	[171-172]
I-256	4-Cl	H	OH	H	H	H	C(CF ₃)	[152-153]

**1 NMRデータ (CDCl₃), δ (ppm)

2.62 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 3.89 (s, 3H)

4.09 (s, 2H), 5.40 (s, 1H), 7.09 (d, 1H,

J=7.5Hz), 7.28 (s, 1H), 7.42 (d, 1H, J=

7.5Hz), 7.51 (d, 2H, J=8.5Hz), 7.68

(t, 1H, J=7.5Hz), 7.88 (d, 2H, J=8.5Hz)

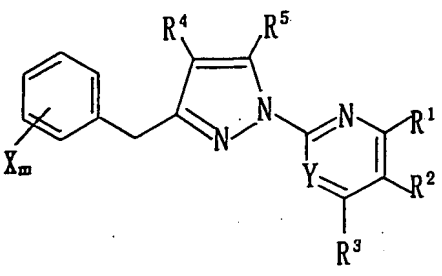
**2 NMRデータ (CDCl₃), δ (ppm)

2.33 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 3.87 (s, 3H)

5.33 (s, 1H), 6.9~7.3 (m, 5H),

7.7~7.8 (m, 2H), 1.31 (brs, 1H)

第 1 - 2 表

									物理恒数
									[] m.p.
									(°C)
No.	X _m	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	塩	
I -257	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	CuCl ₂	[193-194] 分解
I -258	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	ZnCl ₂	[252-253] 分解
I -259	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	FeCl ₂	[240-245] 分解
I -260	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	NiCl ₂	
I -261	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	H C l	
I -262	4-NO ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	H B r	

第 2 表

No.	X _m	r ¹ , r ²	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m.p. (°C)
II-1	4-Cl	=O	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[102-103]
II-2	4-Cl	OH, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	oil **3
II-3	4-Cl	OCH ₃ , H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁵ n _D 1.5696
II-4	4-Cl	OAc, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{25.5} n _D 1.6424
II-5	4-Cl	CH ₃ , H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.6} n _D 1.5836
II-6	4-Cl	CH ₃ , CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-7	4-NO ₂	=O	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[173-174]
II-8	4-NO ₂	OH, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[128-129]

第 2 表 (続 き)

No.	X _m	r ¹ , r ²	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] _{m.p.} (°C)
II-9	4-NO ₂	OCH ₃ , H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.2} n _D 1.5469
II-10	4-NO ₂	OAc, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-11	4-NO ₂	CH ₃ , H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.4} n _D 1.5841
II-12	4-NO ₂	CH ₃ , CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-13	H	=O	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.9} n _D 1.5837
II-14	H	OH, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-15	H	OCH ₃ , H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-16	H	OAc, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-17	H	CH ₃ , H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-18	H	CH ₃ , CH ₃	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-19	4-Cl	=O	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
II-20	4-Cl	OH, H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	

第 2 表 (続 き)

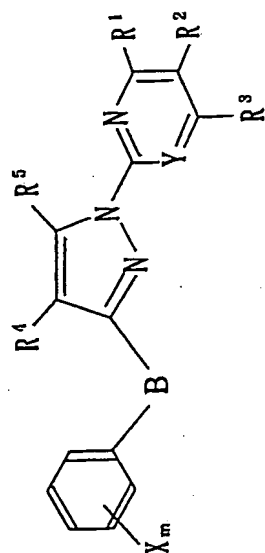
No.	X _m	r ¹ , r ²	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m.p. (°C)
II-21	4-Cl	OCH ₃ , H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
II-22	4-Cl	OAc, H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
II-23	4-Cl	CH ₃ , H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
II-24	4-Cl	CH ₃ , CH ₃	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
II-25	H	CH ₃ , H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.1} n _D 1.5740
II-26	4-NO ₂	Cl, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
II-27	4-Cl	CH ₃ , H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.6} n _D 1.5760
II-28	4-CN	=O	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[143-144]
II-29	4-CN	OH, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[107-108]
II-30	4-NO ₂	F, H	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[110-111]

** 3 NMRデータ (CDCl₃), δ (ppm)

2.62(s, 3H), 2.90(br. s, 1H), 3.87(s, 3H), 5.45(s, 1H), 5.86(s, 1H),
7.11(d, 1H, J=7.5Hz), 7.25-7.50(m, 5H), 7.71(t, 1H, J=7.5Hz)

第 3 表

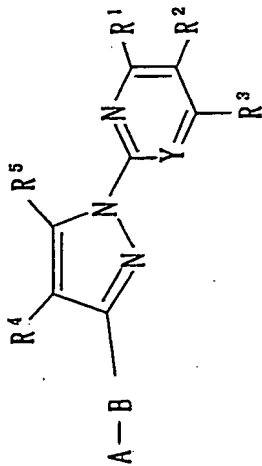
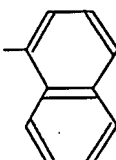
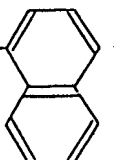
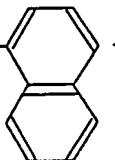
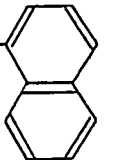
No.	X _m	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m. p. (°C)
III-1	H	CH ₂ CH ₂	H	OH	CH ₃	H	H	CH	〔 77-79 〕 ^{24.5} _{n_D} 1.5805
III-2	H	CH ₂ CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
III-3	H	CH ₂ CH ₂	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{28.2} _{n_D} 1.5573
III-4	4-Cl	CH ₂ CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
III-5	4-NO ₂	CH ₂ CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
III-6	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
III-7	4-Cl	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
III-8	4-NO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	



第 3 表 (続 き)

No.	X _m	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] _{m.p.} (°C)
III-9	H	CH ₂ CH ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
III-10	4-Cl	CH ₂ CH ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
III-11	H	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
III-12	4-Cl	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	

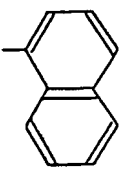
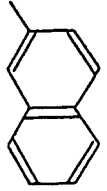
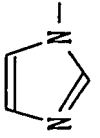
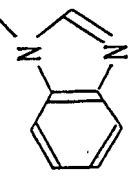
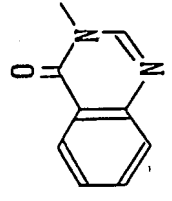
第 4 表

<div></div>										物理恒数 { } m. p. (°C)
No.	A	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	[122-123]	
IV-1		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH		
IV-2		-C(=O)-	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH		
IV-3		-CH(OH)-	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH		
IV-4		-CH(OAc)-	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH		

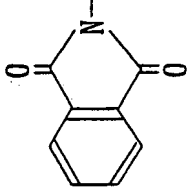
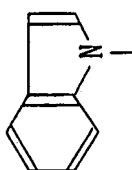
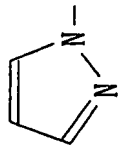
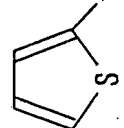
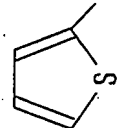
第 4 表 (続 き)

No.	A	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 { } m. p. (°C)
IV-5		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	$n_D^{14.3}$ 1.6132
IV-6		$\text{—CH}_2\text{—}$	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
IV-7		$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
IV-8		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
IV-9		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\ \\ \text{OAc} \end{array}$	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
IV-10		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	

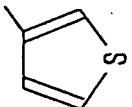
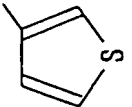
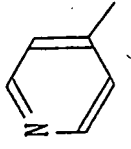
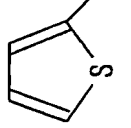
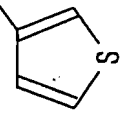
第 4 表 (続 き)

No.	A	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] _{m.p.} (°C)
IV-11		-CH ₂ -	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
IV-12		-CH ₂ -	H	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
IV-13		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.4} _D 1.5669
IV-14		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{24.1} _D 1.6006
IV-15		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[127-128]

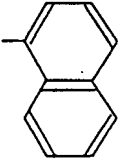
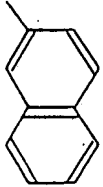
第 4 表 (続 き)

No.	A	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] _{m.p.} (°C)
IV-16		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[121-122]
IV-17		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{25.3} _{n_D} 1.6002
IV-18		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.8} _{n_D} 1.5812
IV-19		-CH ₂ -	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.8} _{n_D} 1.5934
IV-20		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{23.5} _{n_D} 1.5889

第 4 表 (続 き)

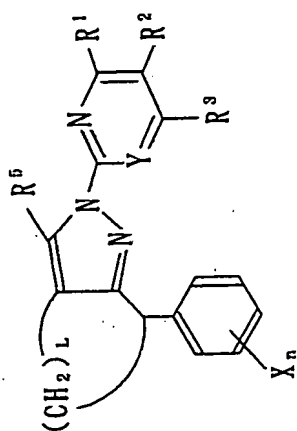
No.	A	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m.p. (°C)
IV-21		-CH ₂ -	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.6} _{n_D} 1.5787
IV-22		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.8} _{n_D} 1.5720
IV-23		-CH ₂ -	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22.3} _{n_D} 1.5738
IV-24		-CH ₂ -	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[84-85]
IV-25		-CH ₂ -	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[175-176]

第 4 表 (続 き)

No.	A	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m.p. (°C)
IV-26		-CH ₂ -	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[103-104]
IV-27		-CH ₂ -	H	OH	CH ₃	H	H	CH	[142-143]

第 5 - 1 表

No.	X _n	-(CH ₂) _L -	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m. p. (°C)
V-1	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OH	CH ₃	H	H	CH	[125-127]
V-2	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[78-80]
V-3	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Cl	CH ₃	H	H	CH	n _D ^{24.1} 1.5843
V-4	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[106-108]
V-5	4-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[115-115.5]
V-6	H	-CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
V-7	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
V-8	4-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
V-9	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	CH ₃	H	CH ₃	N	

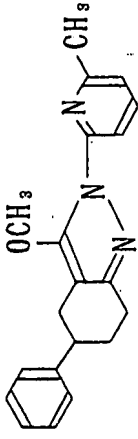
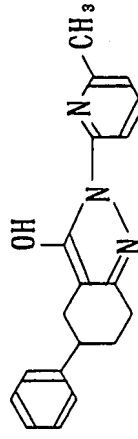


第 5 - 1 表 (続 き)

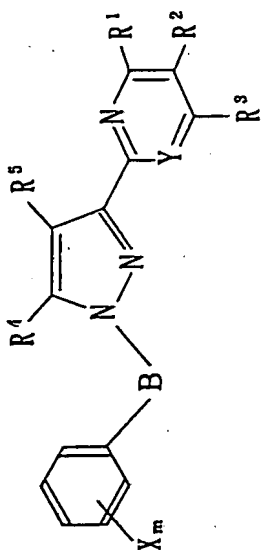
No.	X _n	-(CH ₂) _r -	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 { } m.p. (°C)
V-10	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
V-11	4-NO ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	CH ₃	H	CH ₃	N	
V-12	4-Cl	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OH	CH ₃	H	H	CH	[124-126]
V-13	4-NH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[125-128]
V-14	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ 4\text{-NHCCH}_3 \end{array}$	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[153-155]
V-15	** 4	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[130-132]
V-16	** 4	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	OH	CH ₃	H	H	CH	[97-98]

** 4: 2,3 -CH=CH-CH=CH-

第 5 - 2 表

No.	物理恒数	No.	物理恒数
V-17	 OCH ₃	V-18	 OH
	^{22.8} n 1.5884		[108-109]

第 6 表

									物理恒数 () m. p. (°C)
No.	X _m	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	
VI-1	H	CH ₂	H	H	CH ₃	H	H	CH	[68-70]
VI-2	H	CH ₂	OH	H	CH ₃	H	H	CH	[163-165] ²⁵ n _D 1.5902
VI-3	H	CH ₂	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH	[83-86]
VI-4	H	CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-5	H	CH ₂	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-6	H	CH ₂	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	
VI-7	H	CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-8	H	CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	

第 6 表 (続 き)

No.	X _m	B	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 () m.p. (°C)
VI-9	H	CH ₂	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	²⁵ n _D 1.5876 [110-114]
VI-10	H	CH ₂	OCH ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	H	CH	
VI-11	4-Cl	CH ₂	H	H	CH ₃	H	H	CH	
VI-12	4-Cl	CH ₂	OH	H	CH ₃	H	H	CH	
VI-13	4-Cl	CH ₂	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH	^{23,6} [108-110] n _D 1.5956
VI-14	4-Cl	CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-15	4-Cl	CH ₂	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-16	4-Cl	CH ₂	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	
VI-17	4-Cl	CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{24,2} [110-112] n _D 1.5932
VI-18	4-Cl	CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-19	4-Cl	CH ₂	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-20	4-NO ₂	CH ₂	H	H	CH ₃	H	H	CH	
VI-21	4-NO ₂	CH ₂	OH	H	CH ₃	H	H	CH	[86-89]

第 6 表 (続 き)

No.	X _m	(B) _n	R ⁴	R ⁵	R ¹	R ²	R ³	Y	物理恒数 [] m.p. (°C)
VI-22	4-NO ₂	CH ₂	OCH ₃	H	CH ₃	H	H	CH	[79-83]
VI-23	4-NO ₂	CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-24	4-NO ₂	CH ₂	H	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-25	4-NO ₂	CH ₂	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H	H	CH	
VI-26	4-NO ₂	CH ₂	H	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	[154-155]
VI-27	4-NO ₂	CH ₂	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-28	4-NO ₂	CH ₂	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-29	4-CN	CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	
VI-30	4-Cl	CH ₂	OCH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH	[134-135] ^{24, 8} n _D 1.5889
VI-31	4-Cl	CH ₂	OCH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	^{22, 2} n _D 1.5845
VI-32	4-Cl	CH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -		CH ₃	H	H	CH	^{25, 5} n _D 1.6106

本発明化合物は、広範囲の種類の糸状菌に対し、すぐれた殺菌力をもっていることから、花卉、芝、牧草を含む農園芸作物の栽培に際し発生する種々の病害の防除に使用することが出来る。たとえば、テンサイの褐斑病 (Cercospora beticola)、ラッカセイの褐斑病 (Mycosphaerella arachidis)、黒渋病 (Mycosphaerella berkeleyi)、キュウリのうどんこ病 (Sphaerotheca fuliginea)、つる枯病 (Mycosphaerella melonis)、菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、黒星病 (Cladosporium cucumerinum)、トマトの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、葉かび病 (Cladosporium fulvum)、ナスの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、黒枯病 (Corynespora melongenae)、うどんこ病 (Erysiphe cichoracearum)、イチゴの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、うどんこ病 (Sphaerotheca humuli)、タマネギの灰色腐敗病 (Botrytis allii)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、インゲンマメの菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、りんごのうどんこ病 (Podosphaera leucotricha)、黒星病 (Venturia inaequalis)、モニリア病 (Monilinia mali)、カキのうどんこ病 (Phyllactinia kakicola)、炭そ病 (Gloeosporium kaki)、角斑落葉病 (Cercospora kaki)、モモ・オウトウの灰星病 (Monilinia fructicola)、ブドウの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、うどんこ病 (Uncinula necator)、晩腐病 (Glomerella cingulata)、ナシの黒星病 (Venturia nashicola)、赤星病 (Gymnosporangium asiaticum)、

黒斑病 (Alternaria kikuchiana)、チャの輪斑病 (Pestalotia theae)、炭そ病 (Colletotrichum theae-sinensis)、カンキツのそうか病 (Elsinoe fawcetti)、青かび病 (Penicillium italicum)、緑かび病 (Penicillium digitatum)、灰色かび病 (Botrytis cinerea)、オオムギのうどんこ病 (Erysiphe graminis f. sp. hordei)、裸黒穂病 (Ustilago nuda)、コムギの赤かび病 (Gibberella zeae)、赤さび病 (Puccinia recondita)、斑点病 (Cochliobolus sativus)、眼紋病 (Pseudocercospora herpotrichoides)、ふ枯病 (Leptosphaeria nodorum)、うどんこ病 (Erysiphe graminis f. sp. tritici)、紅色雪腐病 (Micronectriella nivalis)、イネのいもち病 (Pyricularia oryzae)、紋枯病 (Rhizoctonia solani)、馬鹿苗病 (Gibberella fuji-kuroi)、ごま葉枯病 (Cochliobolus miyabeanus)、タバコの菌核病 (Sclerotinia sclerotiorum)、うどんこ病 (Erysiphe cichoracearum)、チューリップの灰色かび病 (Botrytis cinerea)、ベントグラスの雪腐大粒菌核病 (Sclerotinia borealis)、オーチャードグラスのうどんこ病 (Erysiphe graminis)、ダイズの紫斑病 (Cercospora kikuchii)、ジャガイモ・トマトの疫病 (Phytophthora infestans)、キュウリのべと病 (Pseudoperonospora cubensis)、ブドウのべと病 (Plasmopara viticola) などの防除に使用することが出来る。

また、ベンズイミダゾール系殺菌剤 (例えば、チオファネートメチル、ベノミル、カルベンダジム) に耐性を示す灰色かび病菌 (Botrytis cine

rea) やテンサイ褐斑病菌 (Cercospora beticola)、リンゴ黒星病菌 (Venturia inaequalis)、ナシ黒星病菌 (Venturia nashicola) に対しても感受性菌と同様に本発明化合物は有効である。

さらに、ジカルボキシイミド系殺菌剤 (例えば、ビンクロゾリン、プロシミドン、イプロジオン) に耐性を示す灰色かび病菌 (Botrytis cinerea) に対しても感受性菌と同様に本発明化合物は有効である。

適用がより好ましい病害としては、テンサイの褐斑病、コムギのうどんこ病、イネのいもち病、リンゴ黒星病、キュウリの灰色かび病、ラッカセイの褐斑病等が挙げられる。

本発明化合物は、水棲生物が船底、魚網等の水中接触物に付着するのを防止するための防汚剤として使用することも出来る。

このようにして得られた本発明化合物を実際に施用する際には他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤等の形態で使用することもできる。添加剤および担体としては固型剤を目的とする場合は、大豆粒、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燃灰石、石こう、タルク、パイロフィライト、クレイ、鉱物油、植物油等の鉱物性微粉末が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、鉱油、石油、ソルベントナフサ、キシレン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、鉱物油、植物油、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。このようにして得られた水和剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液あるいは乳濁液として、粉剤・粒剤はそのまま植物に散布する方法で使用する。

次に、本発明の組成物の実施例を若干示すが、添加物及び添加割合は、これら実施例に限定されるべきものではなく、広範囲に変化させることが可能である。製剤実施例中の部は重量部を示す。

実施例 14 水和剤

本発明化合物	40部
珪藻土	53部
高級アルコール硫酸エステル	4部
アルキルナフタレンスルホン酸塩	3部

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分40%の水和剤を得る。

実施例 15 乳剤

本発明化合物	30部
キシレン	33部
ジメチルホルムアミド	30部
ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル	7部

以上を混合溶解すれば、有効成分30%の乳剤を得る。

実施例 16 粉剤

本発明化合物	10部
タルク	89部
ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル	1部

以上を均一に混合して微細に粉碎すれば、有効成分10%の粉剤を得る。

実施例 17 粒剤

本発明化合物	5部
クレー	73部
ベントナイト	20部
ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩	1部
リン酸ナトリウム	1部

以上をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して有効成分5%の粒剤を得る。

実施例 18 懸濁剤

本発明化合物	10部
--------	-----

リグニンスルホン酸ナトリウム	4 部
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1 部
キサンタンガム	0. 2 部
水	84. 8 部

以上を混合し、粒度が1ミクロン以下になるまで湿式粉碎すれば、有効成分10%の懸濁剤を得る。

なお、本発明化合物は単独でも十分有効であることは言うまでもないが、効力が不十分もしくは弱い病害又は有害昆虫、ダニに対しては各種の殺菌剤や殺虫・殺ダニ剤の1種又は2種以上と混合して使用することも出来る。

本発明化合物と混合して使用出来る殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、植物生長調節剤の代表例を以下に示す。

〔殺菌剤〕

キャプタン、フォルペット、チウラム、ジネブ、マンネブ、マンコゼブ、プロピネブ、ポリカーバメート、クロロタロニル、キントーゼン、キャプタホル、イプロジオン、プロサイミドン、ビンクロゾリン、フルオロイミド、サイモキサニル、メプロニル、フルトラニル、ペンシクロン、オキシカルボキシ、ホセチルアルミニウム、プロパモカーブ、トリアジメホン、トリアジメノール、プロピコナゾール、ジクロブトラゾール、ビテルタノール、ヘキサコナゾール、マイクロブタニル、フルシラゾール、エタコナゾール、フルオトリマゾール、フルトリアフェン、ペンコナゾール、ジニコナゾール、サイプロコナゾール、フェナリモール、トリフルミゾール、プロクロラズ、イマザリル、ペフラゾエート、トリデモルフ、フェンプロピモルフ、トリホリン、ブチオベート、ピリフェノックス、アニラジン、ポリオキシ、メタラキシル、オキサジキシル、フララキシル、イソプロチオラン、プロベナゾール、ピロールニトリン、プラストサイジンS、カスガマイシン、バリダマイシン、硫酸ジヒドロストレプトマイシン、ベノミル、カルベンダジム、チオファネートメチル、ヒメキサゾール、塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、フェンチンアセテート、水酸化トリフェニル錫、ジエトフェンカルブ、

メタスルホカルブ、キノメチオナート、ビナパクリル、レシチン、重曹、ジチアノン、ジノカップ、フェナミノスルフ、ジクロメジン、グアザチン、ドジン、I B P、エディフェンホス、メパニピリム、フェリムゾン、トリクラミド、メタスルホカルブ、フルアジナム、エトキノラック、ジメトモルフ、ピロキロン、テクロフタラム、フサライド。

〔殺虫・殺ダニ剤〕

クロルベンジレート、クロルプロピレート、プロクロノール、フェニソプロモレート、ジコホル、ジノブトン、クロルフェナミジン、アミトラズ、B P P S、P P P S、ベンゾメート、ヘキシチアゾクス、酸化フェンブタスズ、ポリナクチン、チオキノックス、C P C B S、テトラジホン、イソキサチオン、アベルメクチン、多硫化石灰、クロフェンテジン、フルベンズミン、フルフェノクスロン、B C P E、シヘキサチン、ピリダベン、フェンピロキシメート、フェンチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン、クロルピリホス、E S P、バミドチオン、フェントエート、ジメトエート、ホルモチオン、マラチオン、ジブテレックス、チオメトン、ホスメット、メナゾン、ジクロルボス、アセフェート、E P B P、ジアリホール、メチルパラチオン、オキシジメトンメチル、エチオン、ピラクロホス、モノクロトホス、メソミルモノクロトホス、アルディカーブ、プロボキシユール、B P M C、M T M C、ナック、カルタップ、カルボスルファン、ベンフラカルブ、ピリミカーブ、エチオフエンカルブ、フェノキシカルブ、パーメスリン、サイパーメスリン、デカメスリン、フェンバレレート、フェンプロパスリン、ピレトリン、アレスリン、テトラメスリン、レスメスリン、ジメスリン、プロパスリン、ビフェンスリン、プロスリン、フルバリネート、シフルスリン、シハロスリン、フリシリネート、エトフェンプロックス、シクロプロトリン、トラロメスリン、シラネオフアン、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、トリフルムロン、テフルベンズロン、プロプロフェジン、機械油。

〔植物生長調節剤〕

ジベレリン類（例えばジベレリンA₃、ジベレリンA₄、ジベレリンA₇）I

AA、NAA。

産業上の利用可能性：

次に、本発明化合物が各種植物病害防除剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。防除効果は、調査時の供試植物の発病状態、すなわち葉、茎等に出現する病斑や菌そうの生育の程度を肉眼観察し、菌そう、病斑が全く認められなければ「5」、無処理区に比べ10%程度認めれば「4」、25%程度認めれば「3」、50%程度認めれば「2」、75%程度認めれば「1」、無処理区の発病状態と差異がなければ「0」として、0～5の6段階に評価し、0, 1, 2, 3, 4, 5で示す。

試験例1 テンサイ褐斑病防除試験

9cmの素焼きポットで栽培したテンサイ幼苗（品種「バーレスストリーネ」、5～6葉期）に本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、葉を風乾させた後、テンサイ褐斑病菌（Cercospora beticola）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し24～28℃、高湿度に1日間保ってから、23～30℃の温室に12日間保持して発病の状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第7表に示す。

第 7 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果	化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果
I-1	200	4	II-1	200	4
I-10	200	4	II-2	200	5
I-11	200	4	II-3	200	5
I-12	200	4	II-5	200	5
I-13	200	4	II-10	200	4
I-15	200	4	II-11	200	5
I-16	200	4	II-17	200	4
I-19	200	5	II-25	200	4
I-22	200	4	II-28	200	4
I-35	200	4	II-29	200	4
I-45	200	5	II-30	200	5
I-47	200	4	IV-5	200	5
I-48	200	5	IV-13	200	4
I-62	200	4	IV-16	200	4
I-65	200	5	IV-23	200	4
I-68	200	5	V-2	200	4
I-70	200	4	V-4	200	5
I-71	200	5	V-5	200	4
I-75	200	4	VI-4	200	4
I-83	200	4	VI-13	200	4
I-90	200	5	VI-14	200	5
I-91	200	4	VI-17	200	5
I-94	200	4	VI-20	200	4
I-101	200	5	VI-23	200	5
I-127	200	4	VI-26	200	5
I-128	200	4	VI-29	200	5
I-129	200	4	VI-32	200	4
I-137	200	5	对照剂 A* ¹	200	4
I-178	200	4	对照剂 B* ²	200	3
I-195	200	4	对照剂 C* ³	200	3
I-196	200	4			
I-210	200	4			
I-228	200	5			
I-259	200	5			

*1 mancozeb 75%水和剤

*2 chlorothalonil 75%水和剤

*3 fentin hydroxide 17%水和剤

試験例2 テンサイ褐斑病防除試験（治療試験）

9 cmの素焼きポットで栽培したテンサイ幼苗（品種「バーレスストリーネ」、5～6葉期）にテンサイ褐斑病菌（Cercospora beticola）の分生孢子懸濁液を噴霧接種し24～28℃、高湿度に1日間保ち、さらに23～30℃の温室に2日間保持してから、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、葉を風乾させた後、温室に10日間保ってから発病の状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第8表に示す。

第 8 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果	化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果
I-10	200	5	II-2	200	5
I-11	200	5	II-3	200	5
I-12	200	5	II-5	200	4
I-13	200	5	II-10	200	5
I-15	200	4	II-11	200	5
I-16	200	5	II-17	200	4
I-19	200	5	II-25	200	4
I-22	200	5	II-28	200	5
I-45	200	5	II-29	200	5
I-47	200	4	II-30	200	5
I-48	200	5	IV-6	200	5
I-62	200	5	IV-16	200	4
I-65	200	5	IV-22	200	5
I-68	200	5	V-2	200	5
I-70	200	5	V-4	200	5
I-71	200	5	VI-4	200	4
I-75	200	4	VI-13	200	4
I-83	200	5	VI-14	200	5
I-90	200	5	VI-17	200	5
I-91	200	5	VI-20	200	5
I-92	200	4	VI-23	200	5
I-94	200	5	VI-26	200	5
I-101	200	5	VI-29	200	5
I-127	200	4	対照剤 C*4	200	0
I-128	200	5	対照剤 D*5	200	5
I-129	200	4	対照剤 E*6	200	3
I-137	200	5			
I-159	200	4			
I-178	200	5			
I-195	200	5			
I-196	200	5			
I-228	200	5			
I-259	200	5			

*4 fentin hydroxide 17%水和剤

*5 thiophanate-methyl 70%水和剤

*6 kasugamycin-HCl 2.3%液剤

試験例3 コムギうどんこ病防除試験（予防試験）

素焼きポットで栽培したコムギ幼苗（品種「農林61号」、1.0～1.2葉期）に本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、葉を風乾させた後、コムギうどんこ病菌（Erysiphe graminis f. sp. tritici）の分生胞子を振り払い接種し、22～25℃の温室で7日間生育させ、防除効果を調査した。その結果を第9表に示す。

第 9 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果	化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果
I-10	200	5	II-3	200	4
I-11	200	5	II-5	200	5
I-12	200	5	II-27	200	4
I-13	200	5	IV-1	200	5
I-14	200	5	IV-6	200	5
I-15	200	5	IV-14	200	4
I-16	200	5	IV-15	200	4
I-18	200	5	IV-16	200	4
I-19	200	5	IV-21	200	4
I-22	200	5	IV-22	200	4
I-35	200	5	V-2	200	5
I-45	200	5	V-4	200	4
I-47	200	5	V-5	200	4
I-48	200	5	VI-1	200	5
I-70	200	4	VI-3	200	4
I-71	200	5	VI-4	200	5
I-90	200	4	VI-13	200	4
I-91	200	5	VI-14	200	5
I-92	200	4	VI-17	200	5
I-93	200	4	VI-19	200	5
I-94	200	4	VI-23	200	5
I-100	200	4	VI-26	200	5
I-136	200	5	VI-32	200	4
I-137	200	5	対照剤 F*7	200	3
I-140	200	4			
I-159	200	4			
I-163	200	4			
I-178	200	5			
I-196	200	4			
I-200	200	5			
I-207	200	4			
I-210	200	5			
I-219	200	4			
I-220	200	5			
I-221	200	4			
I-222	200	5			
I-224	200	4			
I-228	200	4			
I-230	200	4			

*7 sulfur. 水和硫黄 75%水和剤

試験例4 イネいもち病防除試験（予防試験）

プラスチックポットで育苗したイネ（品種「日本晴」、3.0葉期）幼苗に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し、室温で風乾後、培養で得たイネいもち病菌（Pyricularia oryzae）の分生孢子の懸濁液を噴霧接種して、25℃、暗黒下、48時間高湿度に保持した。その後、植物を25～27℃、湿度70%以上の恒温室内で育成した。接種7日後に発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第10表に示す。

第 10 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果	化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果
I-1	200	5	II-1	200	5
I-4	200	4	II-2	200	5
I-10	200	5	II-3	200	5
I-12	200	5	II-5	200	5
I-13	200	5	II-10	200	5
I-15	200	5	II-11	200	5
I-18	200	5	II-17	200	4
I-19	200	5	II-25	200	4
I-22	200	4	II-29	200	5
I-35	200	5	II-30	200	5
I-45	200	5	IV-6	200	5
I-47	200	4	V-2	200	5
I-48	200	5	V-4	200	5
I-62	200	5	VI-3	200	5
I-65	200	5	VI-4	200	4
I-68	200	5	VI-10	200	5
I-71	200	5	VI-14	200	5
I-75	200	4	VI-17	200	5
I-83	200	5	VI-20	200	5
I-90	200	5	VI-23	200	5
I-91	200	5	VI-26	200	5
I-101	200	5	VI-29	200	5
I-127	200	4	対照剤 G ^{*8}	200	4
I-128	200	5	対照剤 H ^{*9}	200	4
I-129	200	4			
I-137	200	5			
I-159	200	4			
I-178	200	5			
I-195	200	5			
I-196	200	5			
I-200	200	4			
I-210	200	5			
I-228	200	5			
I-259	200	5			

*8 isoprothiolane 40%水和剤

*9 fthalide 50%水和剤

試験例 5 リンゴ黒星病防除試験（予防試験）

素焼きポットで栽培したリンゴ幼苗（品種「国光」、3～4葉期）に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布し風乾させた後、リンゴ黒星病菌（V e n t u r i a i n a e q u a l i s）の分生胞子を接種し、照明下（明・暗くりかえし）、20℃、高湿度の室内に2週間保持した後、防除効果を調査した。その結果を第11表に示す。

第 11 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果	化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果
I-1	200	5	II-1	200	5
I-4	200	4	II-2	200	5
I-10	200	4	II-3	200	5
I-11	200	5	II-4	200	5
I-12	200	5	II-5	200	5
I-13	200	5	II-11	200	5
I-14	200	5	II-17	200	4
I-15	200	5	II-27	200	5
I-16	200	5	II-30	200	4
I-18	200	5	IV-1	200	4
I-19	200	4	IV-6	200	5
I-22	200	5	IV-14	200	4
I-35	200	4	IV-15	200	4
I-45	200	5	IV-16	200	4
I-47	200	5	IV-19	200	4
I-48	200	5	IV-20	200	4
I-58	200	4	IV-21	200	4
I-70	200	5	IV-22	200	4
I-71	200	4	IV-22	200	4
I-90	200	4	V-2	200	5
I-91	200	5	V-4	200	5
I-92	200	4	V-5	200	4
I-93	200	4	VI-1	200	4
I-94	200	5	VI-2	200	4
I-100	200	5	VI-3	200	4
I-101	200	5	VI-4	200	4
I-106	200	5	VI-10	200	4
I-112	200	5	VI-13	200	4
I-113	200	4	VI-14	200	5
I-133	200	4	VI-17	200	5
I-136	200	4	VI-19	200	4
I-137	200	4	VI-23	200	4
I-155	200	5	VI-26	200	5
I-163	200	5	対照剤 I*10	200	4
I-178	200	5			
I-191	200	4			
I-193	200	4			
I-195	200	4			
I-196	200	5			
I-200	200	4			
I-207	200	5			
I-210	200	5			
I-219	200	4			
I-220	200	4			
I-221	200	5			
I-222	200	4			
I-223	200	4			
I-224	200	4			
I-225	200	4			
I-226	200	4			
I-228	200	4			

*10 captan 80%水和剤

試験例 6 キュウリ灰色かび病防除試験

素焼きポットに育苗したキュウリ（品種「相模半白」、1.0葉期）幼苗に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布した。散布後、植物を室温で風乾し、培養で得た灰色かび病菌（Botrytis cinerea、ベンズイミダゾール系薬剤およびジカルボキシイミド系薬剤に感受性を示す菌、以下、薬剤感性菌と称す。両系薬剤に耐性を示す菌、以下薬剤耐性菌と称す。）の胞子の懸濁液（グルコースおよびイーストエキス含有）でキュウリ本葉に滴下接種し、20℃、暗黒下、高湿度に保持した。接種4日後、発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第12表に示す。

第 12 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防 除 効 果	
		薬剤感性菌	薬剤耐性菌
I-10	200	4	4
I-11	200	4	4
I-12	200	4	4
I-13	200	4	4
I-14	200	4	4
I-16	200	4	4
I-18	200	4	4
I-19	200	4	4
I-22	200	4	4
I-47	200	4	4
I-48	200	4	4
I-68	200	5	5
I-70	200	4	4
I-71	200	5	5
I-91	200	4	4
I-92	200	4	4
I-94	200	4	4
I-101	200	5	5
I-163	200	4	4
I-178	200	4	4
I-222	200	4	4
I-223	200	4	4
I-225	200	4	4
I-226	200	5	5
I-228	200	5	5
I-230	200	4	4
I-259	200	4	4
II-3	200	5	5
II-5	200	4	4
IV-6	200	4	4
IV-16	200	4	4
IV-20	200	4	4
IV-22	200	4	4
V-2	200	4	4
V-4	200	4	4
V-5	200	4	4
VI-4	200	4	4
VI-10	200	4	4
VI-14	200	4	4
VI-17	200	4	4
VI-19	200	4	4
VI-23	200	4	4
VI-26	200	4	4
VI-29	200	4	4
対照剤 D*11	200	5	0
対照剤 J*12	200	3	3
対照剤 K*13	200	5	0

*11 thiophanate-methyl 70%水和剤

*12 polyoxine complex 10%水和剤

*13 vinclozolin 50%水和剤

試験例7 ラッカセイ褐斑病防除試験

素焼ポットに育苗したラッカセイ（品種「ナカテユタカ」、4.0複葉期）幼苗に、本発明化合物の水和剤の所定濃度の薬液を散布した。散布後、植物を室温で風乾し、培養で得たラッカセイ褐斑病菌（Mycosphaerella arachidis）の胞子の懸濁液を噴霧接種し、24～28℃、高湿度に1日間保持してから、23～30℃の温室に12日間生育させ、発病状況を調査し、防除効果を求めた。その結果を第13表に示す。

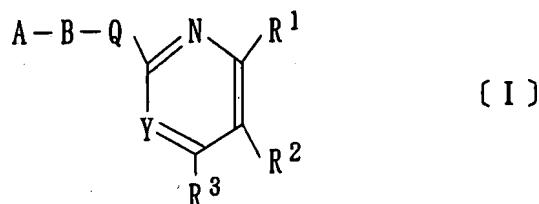
第 13 表

化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果	化合物番号	有効成分濃度 (ppm)	防除効果
I-1	200	4	II-1	200	5
I-10	200	5	II-2	200	5
I-11	200	5	II-10	200	4
I-12	200	5	II-11	200	5
I-13	200	5	II-17	200	4
I-16	200	5	II-25	200	4
I-19	200	5	IV-6	200	5
I-22	200	4	V-2	200	4
I-35	200	5	V-4	200	5
I-45	200	4	VI-4	200	4
I-47	200	4	VI-14	200	5
I-48	200	5	VI-17	200	5
I-62	200	4	VI-20	200	4
I-65	200	5	VI-26	200	5
I-68	200	5	対照剤 B*14	200	4
I-71	200	5			
I-75	200	4			
I-83	200	4			
I-90	200	5			
I-91	200	4			
I-101	200	5			
I-127	200	4			
I-128	200	4			
I-129	200	4			
I-137	200	4			
I-159	200	4			
I-178	200	4			
I-195	200	5			
I-196	200	4			
I-210	200	4			
I-228	200	5			
I-259	200	5			

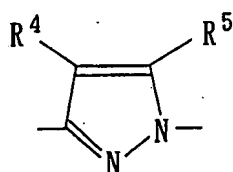
*14 chlorothalonil 75%水和剤

請 求 の 範 囲

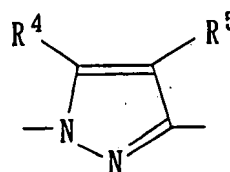
1. 一般式〔I〕



〔式中、Qは



又は



を表し、

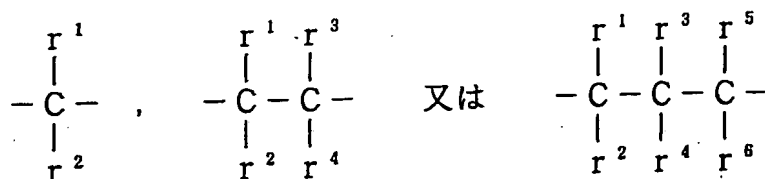
YはCR⁶又はNを表し、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁶は同一又は相異なって、水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルケニルオキシ基、置換されていてもよいアルキニルオキシ基、ヒドロキシ基を表し、またR¹とR²とが一緒になって環を形成してもよく、

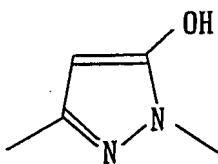
R⁵は水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルケニルオキシ基、置換されていてもよいアルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基を表し、またR⁴とR⁵とが一緒になって環を形成してもよく、

Aは置換されていてもよいアリール基、置換されてもよいヘテロ環基を表わし、

Bは

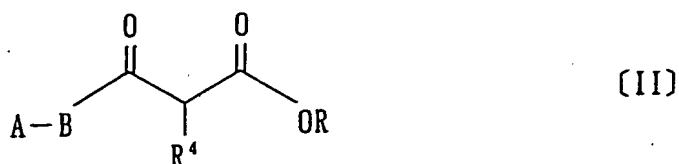


(式中、 r^1 、 r^2 、 r^3 、 r^4 、 r^5 、 r^6 は同一又は相異って、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基又は置換されていてもよいアシルオキシ基を、また r^1 と r^2 、 r^3 と r^4 又は r^5 と r^6 は一緒になってオキシ基を表し、さらに、 $r^1 \sim r^6$ と R^4 とが一緒になって環を形成してもよい。) を表す。ただし、 Q が

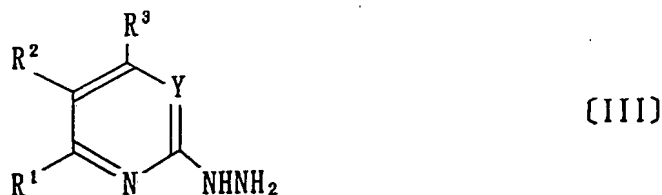


のとき、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 が全て水素原子であることはない。) で表されるピラゾール誘導体又はその塩。

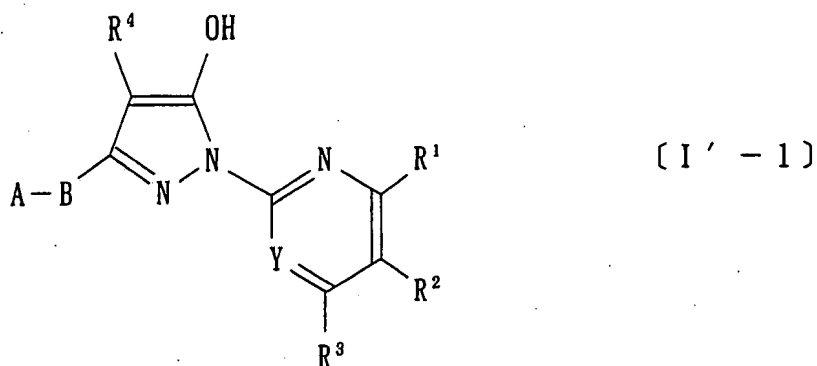
2. 一般式 (II)



(式中、 R はアルキル基を表し、 A 、 B 、 R^4 は前記と同じ意味を表す。) で表わされる化合物と、一般式 (III)



〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y は前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式〔I' - 1〕

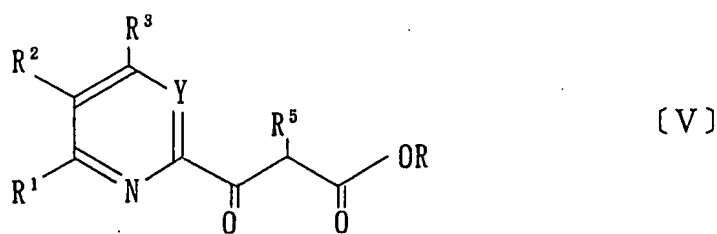


〔式中、 A 、 B 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Y は前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物の製造方法。

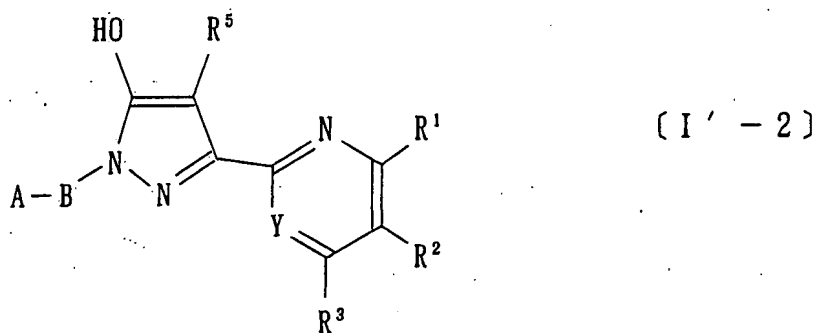
3. 一般式〔IV〕



〔式中、 A 、 B 、は前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物と一般式〔V〕

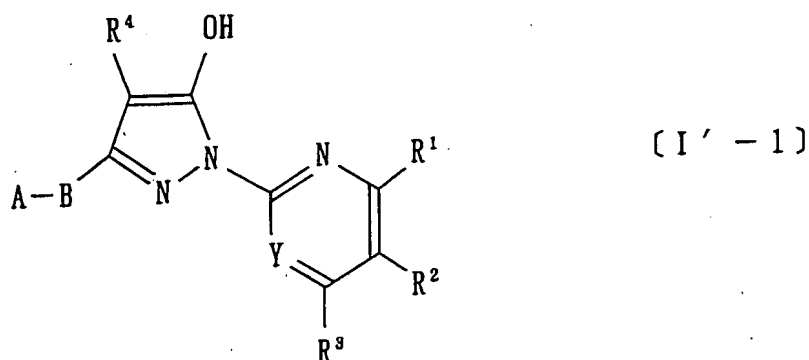


〔式中、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Y は前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式〔I' - 2〕

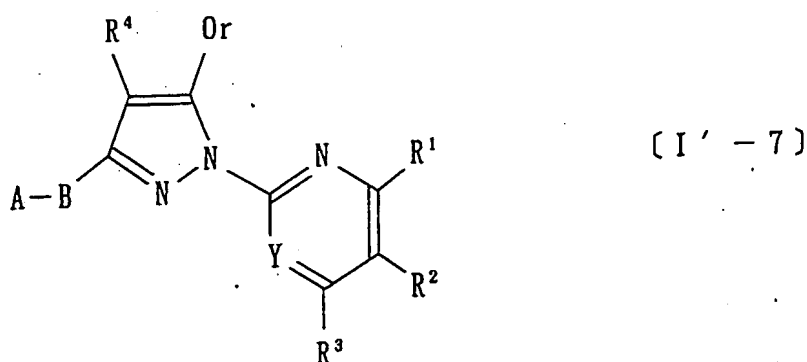


〔式中、A、B、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、Yは前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物の製造方法。

4. 一般式〔I' - 1〕

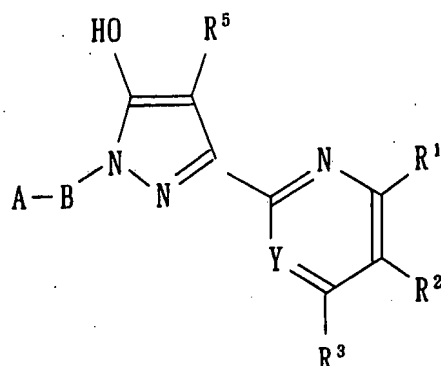


〔式中、A、B、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Yは前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物と、一般式 $r-X$ 〔式中、 r は置換されてもよいアルキル基、置換されてもよいアルケニル基又は置換されてもよいアルキニル基を表し、Xは脱離基を表す。〕で表わされる化合物を反応させることを特徴とする一般式〔I' - 7〕



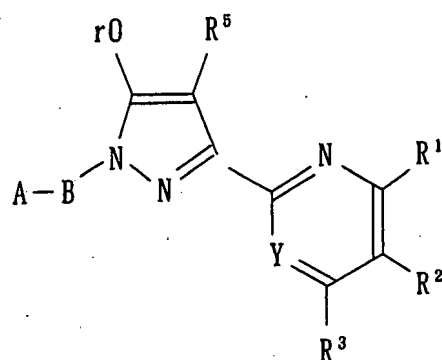
〔式中、A、B、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 r 、Yは前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物の製造方法。

5. 一般式〔I' - 2〕



(I' - 2)

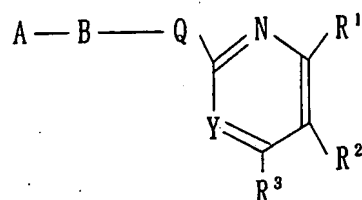
〔式中、A、B、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、Yは前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物と、一般式 $r-X$ 〔式中、 r 、Xは前記と同じ意味を表す。〕で表される化合物を反応させることを特徴とする一般式 (I' - 8)



(I' - 8)

〔式中、A、B、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 r 、Yは前記と同じ意味を表す。〕で表わされる化合物の製造方法。

6. 一般式 (I)



(I)

〔式中、Q、Y、 $R^1 \sim R^3$ 、A、Bは前記と同じ意味を表す。〕で表されるピ

ラゾール誘導体又はその塩の1種または2種以上を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP92/01303

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int. Cl ⁵ C07D401/04, C07D401/14, C07D403/04, C07D403/14, C07D405/14, C07D409/14, A01N43/56		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C07D401/04, C07D401/14, C07D403/04, C07D403/14, C07D405/14, C07D409/14, A01N43/56	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 2-229169 (Takeda Chemical Industries, Ltd.), September 11, 1990 (11. 09. 90), Claim; particularly, Compounds Nos. 10 and 11 (Family: none)	1, 3
P	EP, A1, 469357 (Bayer AG), February 5, 1992 (05. 02. 92) & DE, A, 4023488	1, 2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
November 12, 1992 (12. 11. 92)	January 7, 1993 (07. 01. 93)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁸ C07D401/04, C07D401/14, C07D403/04, C07D403/14, C07D405/14, C07D409/14, A01N43/56		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C07D401/04, C07D401/14, C07D403/04, C07D403/14, C07D405/14, C07D409/14, A01N43/56	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP, A, 2-229169 (武田薬品工業株式会社), 11. 9月. 1990 (11. 09. 90), 特許請求の範囲, 特に化合物 No. 10 及び 11 (ファミリーなし)	1, 3
P	EP, A1, 469357 (Bayer AG), 5. 2月. 1992 (05. 02. 92) & DE, A, 4023488	1, 2
<p>※ 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 証		
国際調査を完了した日 12. 11. 92	国際調査報告の発送日 07.01.93	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 大宅郁治	4 C 8 8 2 9